

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Фурман В`ячеслав Костянтинович

УДК 621.791.927.5

ДИСЕРТАЦІЯ
ПІДВИЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛАЗМОВИХ
ПОКРИТТІВ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ НАНОДИСПЕРСНИХ ПОРОШКІВ

05.03.06 – зварювання та споріднені процеси і технології

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Науковий керівник: Смирнов Ігор Володимирович, доктор технічних наук, професор

АНОТАЦІЯ

Фурман В.К. «Підвищення експлуатаційних властивостей плазмових покриттів із застосуванням нанодисперсних порошків». – Рукопис.

Дисертаційна робота на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.03.06 – зварювання та споріднені процеси і технології – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Міністерства освіти і науки України, Київ, 2018.

Дисертаційна робота присвячена пошуку шляхів підвищення експлуатаційних властивостей плазмових покриттів на основі самофлюсівного сплаву та кераміки для відновлення або створення корозійностійких та зносостійких покриттів, що працюють в умовах інтенсивного зношування та корозійного впливу.

У першому розділі за результатами аналізу опублікованих у наукових виданнях робіт вітчизняних та закордонних вчених, обрано напрямок, сформульовано мету і завдання наукової роботи, досліджено сучасний стан проблеми розробки нових газотермічних покриттів на основі наноструктурованих порошків з підвищеними експлуатаційними властивостями.

Відмічається, що методи плазмового напilenня відносяться до числа тих, які найбільш активно розвиваються в області створення захисних покриттів. Виявлено, що вирішення задачі підвищення ефективності технологічного процесу та якості плазмових покриттів, може бути досягнуто конструкційними і технологічними шляхами. Реалізується це, завдяки вдосконаленню існуючих чи розробці нових способів керування основними енергетичними параметрами потоків низькотемпературної плазми та подрібненню структурних складових напilenних покриттів, яке може бути досягнуто введенням нанодисперсних металевих та неметалевих порошків, властивості яких істотно відрізняються від властивостей мікропорошків того ж хімічного складу.

Встановлено, що розробка нових порошків модифікованих нанодисперсними матеріалами, є одним з ефективних способів керування структурою, підвищення механічних, фізичних і експлуатаційних властивостей

наплавлених і напилених покриттів. Досягається цей вплив завдяки введенню до складу використовуваних матеріалів домішок у вигляді різних нанодисперсних порошків карбідів, боридів, оксидів і нітридів перехідних металів.

Проведений літературний огляд показав широкий спектр застосування у якості модифікаторів нанодисперсних порошків оксидів. Проте деякі системи покриттів та їх властивості при плазмовому напиленні недостатньо вивчені або взагалі відсутні результати дослідів за даним напрямком. Це стосується корозійних властивостей керамічних покриттів з оксиду алюмінію модифікованого нанодисперсними TiO_2 чи SiO_2 та основних закономірностей впливу нанодисперсного порошку Al_2O_3 на фізико-механічні показники самофлюсівних покриттів системи Ni-Cr-B-Si під час плазмового напилення.

У другому розділі побудована загальна структура роботи, наведені матеріали, обладнання та способи отримання модифікованих порошків, досліджено їх морфологію, хімічний склад, проведено дифрактометричний аналіз, описано обладнання, що використовували під час експериментів. Наведені методики випробувань корозійної стійкості та міцності зчеплення керамічних покриттів, зносостійкості та стійкості до термічних навантажень самофлюсівних плазмових покриттів, обладнання для металографічного аналізу.

З метою виявлення комплексних закономірностей впливу нанодисперсних компонентів на формування та експлуатаційні властивості, напилення покриттів проводили, використовуючи абсолютно різні за призначенням основні матеріали, а саме, керамічний порошок оксиду алюмінію, що дозволяє отримувати корозійностійкі покриття та самофлюсівний порошок системи Ni-Cr-B-Si (ПГ-10Н-01) для створення або відновлення зносостійких поверхонь. Як модифікатори застосовували нанодисперсні порошки Al_2O_3 (фракцією 21–41 нм, отриманого за кріохімічною технологією), TiO_2 виробництва американської фірми Nanostructured & Amorphous Materials (фракцією 5–40 нм) та як аналог до нього, більш доступний SiO_2 виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу інституту хімії поверхні Національної академії наук України (фракцією 5–40 нм).

Розроблено композиційний металокерамічний порошок для газотермічних покриттів на основі самофлюсівного сплаву системи Ni-Cr-B-Si марки ПС-12НВК-01, який складається з частинок металевої матриці до складу якої шляхом механохімічної обробки в кульовому планетарному млині вводять добавку нанодисперсного (30–50 нм) тугоплавкого Al_2O_3 чи TiO_2 у кількості 0,5–1,5 об. %.

Розроблено пристрій для плазово-дугового напилення покриттів з магнітним керуванням у вигляді соленоїда, що зафіксований відносно соплової частини плазмотрона і використовується для напилення модифікованих керамічних порошоків (Патент України на корисну модель №104371).

Розроблені технологічні основи плазового напилення функціональних покриттів із застосуванням нанодисперсних порошоків Al_2O_3 , TiO_2 та SiO_2 , які полягають у модифікації вихідних самофлюсівних та керамічних порошоків нанодисперсними частинками шляхом механохімічної обробки у планетарному кульовому млині за частотою обертів 120–125 об/хв в середовищі вакууму $2,5\text{--}5\cdot 10^{-1}$ Па впродовж 6–8 хв, яка дозволяє отримувати гомогенний модифікований порошок без помітного подрібнення з рівномірно розподіленими по об'єму нанодисперсними частинками та плазовому напиленні модифікованих порошоків плазмотроном потужністю до 6 кВт в режимі генерації ламінарного плазового струменя з додатковим оснащенням соленоїдом з індукцією 12–16 мТ.

У третьому розділі були встановлені раціональні режимні параметри плазового напилення, шляхом дослідження стабільності горіння дуги, визначення вольт-амперних характеристик (ВАХ), коефіцієнту використання матеріалу (КВМ) та отримання рівняння регресії, які дозволяють переносити нанодисперсні частинки в покриття: струм дуги 85–95 А, напруга на дузі 30–40 В, струм соленоїда 4–5 А, положення соленоїда відносно сопла 6–8 мм, витрати плазмоутворювального газу 0,18–0,2 м³/год, витрати порошку 2 кг/год, дистанція напилення 100–150 мм. Наведені результати досліджень впливу нанодисперсних порошоків Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 на формування плазових покриттів, проведений

аналіз мікроструктури, хімічного складу та дифрактометричний аналіз отриманих покриттів.

Результати металографічних досліджень плазмових покриттів ілюструють зміни в мікроструктурі, внаслідок додавання нанодисперсних порошків оксидів. При додаванні нанодисперсних порошків в кількості 1,5 об.% мікроструктура керамічних покриттів має компакту, гладку та щільну будову. Спостерігається зменшення сітки мікротріщин та пористості до 5–6%, підвищення однорідності покриття та міцності зчеплення (на 16–25%), що відбувається завдяки екзотермічній взаємодії нанодисперсних модифікаторів з додатковим виділенням тепла, яке сприяє кращому проплавленню керамічного ядра оксиду алюмінію. Наскрізні пори, наявність яких істотно впливає на корозійні властивості покриттів не виявлені. Збільшення ж вмісту нанодисперсних порошків до 5 об.% відображає збільшення пористості мікроструктури до 8–10 %, з розтріскуванням покриттів та їх відшаруванням в зоні адгезійного контакту, що пояснюється високими залишковими напруженнями в покриттях.

Проведений мікроструктурний аналіз самофлюсівних покриттів отриманих при додаванні 0,2–1,5 об.% Al_2O_3 показав, щільну та високо однорідну будову з мінімальною кількістю дефектів в зоні адгезійного контакту. Додаткове оплавлення призводить до гомогенізації та впорядкованості структури покриття з підвищенням адгезійної міцності, характерної для утворення перехідних дифузійних зон. При збільшенні вмісту нанодисперсного порошку Al_2O_3 до 5 об.% пори в самофлюсівних покриттях об'єднуються по границях зерен, що може сприяти утворенню мікротріщин. Після оплавлення, внаслідок процесів коалесценції та коагуляції, в покриттях з ПГ-10Н-01 пори та темні (не металеві) включення приймають округлу форму.

У четвертому розділі наведено результати експериментальних досліджень на зносостійкість і термічну стабільність покриттів на основі самофлюсівного порошку системи Ni-Cr-B-Si, модифікованого нанодисперсним порошком Al_2O_3 , та міцність зчеплення і корозійну стійкість покриттів на основі кераміки з оксиду алюмінію, модифікованих нанодисперсними порошками TiO_2 та SiO_2 .

Експериментально доведено, що незначні об'ємні частки нанодисперсних оксидів (до 1,5 об.%), завдяки високій дисперсності (5–41 нм) збільшують внесену поверхневу енергію з реалізацією механізмів модифікування 1-го та 2-го роду, та дисперсійного зміцнення, забезпечуючи комплексне підвищення експлуатаційні властивості плазмового покриття. Так, на основі отриманих даних зносостійкості та мікротвердості, встановлений раціональний вміст нанодисперсного Al_2O_3 у вихідному самофлюсівному порошку системи Ni-Cr-B-Si на рівні 0,2–1,0 об.%, при цьому зносостійкість покриттів зростає у 2,8–5,7 рази; мікротвердість підвищується на 18–34%; термостійкість досягає 50 циклів без помітних відшарувань та зміни хімічного складу.

Встановлені закономірності формування та фізико-механічні характеристики плазмових покриттів на основі кераміки оксиду алюмінію з введенням до їх складу 1–1,5 об.% нанодисперсних порошоків TiO_2 та SiO_2 , які завдяки наявності на поверхні розвинених, вільних зв'язків, що активуються при високих температурах в умовах плазмового напилення та хімічної взаємодії між компонентами, сприяють підвищенню однорідності покриття, кращому проплавленню керамічного ядра, зменшенню сітки мікротріщин та пористості до 3–6%, що забезпечує підвищення мікротвердості на 38–44%, міцності зчеплення напилених покриттів на 16–25%, корозійної стійкості у середовищі 10% HCl у 2,8 та у 6 разів, під час застосування нанодисперсних порошоків TiO_2 та SiO_2 , відповідно.

Наявність таких фізичних явищ, які можуть протікати під час формування покриттів забезпечує комплексне підвищення фізико-механічних характеристик (міцність зчеплення, мікротвердість, пористість) та експлуатаційних властивостей (зносо-, корозійна стійкість та стійкість покриття до термоциклювання), незважаючи на те, що вміст нанодисперсних порошоків складає всього декілька відсотків від загального об'єму. Таким чином, проведені дослідження є доказом перспективності застосування нанодисперсних порошоків в технології плазмового напилення покриттів.

Розроблені технологічні рекомендації плазмового напилення модифікованих самофлюсівних порошків системи Ni-Cr-B-Si для відновлення лопатей змішувача фірми Lodige та робочих поверхонь коліс дробарок, які були рекомендовані до впровадження на «Київському заводу суднобудування та судноремонту».

Ключові слова: плазмове напилення, нанодисперсні порошки, зносостійкість, корозійна стійкість, міцність зчеплення, експлуатаційні властивості, мікроструктура.

ABSTRACT

Furman V.K. "Increase of operational properties of plasma-sprayed coatings using nanodispersed powders." – Manuscript.

The thesis for the degree of candidate of technical sciences, specialty 05.03.06 – welding and related processes and technologies – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2018.

The thesis is devoted to the search for ways to increase the operational properties of plasma-sprayed coatings based on self-fluxing alloys and ceramics for the restoration or creation of corrosion-resistant and wear-resistant coatings operating under conditions of intense wear and corrosion.

In the first chapter, based on the results of the analysis of the works published in scientific papers by domestic and foreign scientists, the direction was chosen, the purpose and tasks of scientific work were formulated, the state of the problem of development of new gas-thermal coatings on the basis of nanostructured powders with increased operational properties was explored.

It is noted that the methods of plasma spraying are among the most actively developing in the field of protective coatings. It was found that the solution of the problem of increasing the efficiency of the technological process and the quality of plasma coatings can be achieved by structural and technological means. This is realized due to the improvement of the existing or development of new methods for controlling the basic energy parameters of low-temperature plasma streams and the shredding of

structural components of the spray coatings, which can be achieved by the introduction of nanodispersed metal and non-metal powders, whose properties substantially differ from the properties of microparticles of the same chemical composition.

It has been established that the development of new powders modified with nanodispersed materials is one of the effective methods for controlling the structure, increasing the mechanical, physical and operational properties of surfaced and sprayed coatings. This effect is achieved by introducing into the composition of used materials impurities in the form of various nanodispersed powders of carbides, borides, oxides and transition metals nitrides.

The conducted literary review showed a wide range of applications as modifiers of nanodispersed oxide powders. However, some systems of coatings and their properties in plasma spraying are not sufficiently studied or there are no results of experiments in this area. This concerns the corrosion properties of ceramic coatings of aluminum oxide modified by nanoparticles TiO_2 or SiO_2 and the basic laws of the influence of nano-dispersed Al_2O_3 powder on the physical and mechanical parameters of self-flux coatings of the Ni-Cr-B-Si system during plasma spraying.

In the second section the general structure of work is constructed, the materials, equipment and methods of obtaining modified powders are given, their morphology, chemical composition, diffractometric analysis, equipment described in the experiments were described. The methods of tests of corrosion resistance and bond strength of ceramic coatings, wear resistance and resistance to thermal loads of self-flux plasma coatings, equipment for metallographic analysis are given.

In order to detect the complex patterns of the influence of nanocomponents on the formation and operational properties, the coating of coatings was carried out using completely different intended materials, namely, ceramic powder of aluminum oxide, which allows to receive corrosion-resistant coatings and self-fluxing powder of the Ni-Cr-B-Si system to create or restore wear-resistant surfaces. As modifiers, nanodispersed powders of Al_2O_3 (21–41 nm fraction obtained by cryochemical technology), TiO_2 produced by the American firm Nanostructured & Amorphous Materials (fraction of 5–40 nm) and analogous to it, were more suitable for SiO_2 production by the Kalush

Research and Experimental Plant Institute Surface chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine (fraction 5–40 nm).

The composite metal-ceramic powder for thermal coatings based on the self-fluxing alloy system of the Ni-Cr-B-Si grade, which consists of particles of a metal matrix in which, by mechanochemical treatment in a ball planetary mill, an additive of nanodispersed (30–50 nm) of refractory Al_2O_3 or TiO_2 in an amount of 0.5–1.5% by volume are developed.

The device for plasma-arc spraying of coatings with magnetic control in the form of a solenoid, which is fixed relative to the nozzle part of the plasma torch and is used for spraying of modified ceramic powders (the Patent of Ukraine for the utility model No. 104371) has been developed.

The technological bases of plasma spraying of functional coatings with the use of Al_2O_3 , TiO_2 and SiO_2 nanodispersed powders, which consist in modification of the output of self-flux and ceramic powders by nanoparticles by mechanochemical treatment in a planetary ball mill at a speed of 120–125 rpm in a vacuum of $2.5\text{--}5\cdot 10^{-1}$ Pa for 6–8 minutes, which allows to obtain homogeneous modified powder without noticeable shredding with evenly distributed nanodispersed particles and plasma modified powder spraying plasma torch power up to 6 kW in generating mode laminar plasma jet with extra equipment solenoid induction of 12–16 mT.

In the third section, the rational regime parameters of plasma spraying were determined by studying the stability of arc burning, determining the current-ampere characteristics (VAC), the coefficient of material use (CVM) and obtaining a regression equation that allow the nanoscale particles to be transferred to the coating: arc current of 85–95 A, the voltage on the arc 30–40 V, the current of the solenoid 4–5 A, the position of the solenoid relative to the nozzle 6–8 mm, the flow of plasma gas 0.18–0.2 m³/h, the flow of powder 2 kg/h, the spray distance 100–150 mm. The results of investigations of the influence of nanosized powders Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 on formation of plasma coatings, microstructure analysis, chemical composition and diffractometric analysis of the obtained coatings are presented.

The results of metallographic studies of plasma coatings illustrate changes in the microstructure due to the addition of nanodispersed oxide powders. When the nanodispersed powders are added in an amount of 1.5% by volume, the microstructure of the ceramic coatings has a compact, smooth and dense structure. There is a decrease in the net of microcracks and porosity to 5–6%, an increase in the uniformity of the coating and the strength of the grip (by 16–25%) due to the exothermic interaction of nanodispersed modifiers with additional heat release, which contributes to the better penetration of the ceramic core of aluminum oxide. Transverse pores, the presence of which significantly affects the corrosion properties of coatings are not detected. An increase in the content of nanodispersed powders up to 5 vol% reflects an increase in porosity of the microstructure to 8–10%, with cracking of the coatings and their detachment in the zone of adhesion contact, due to high residual stresses in coatings.

The microstructural analysis of self-flux coatings obtained with the addition of 0.2–1.5 vol% Al_2O_3 showed a dense and highly homogeneous structure with a minimum number of defects in the adhesion contact zone. Additional melting results in homogenization and ordering of the coating structure with an increase in adhesion strength characteristic of the formation of transitional diffusion zones. With an increase in the content of nano-dispersed Al_2O_3 powder, up to 5% by volume in the self-lubricating coatings are combined along the grain boundaries, which may contribute to the formation of microcracks. After melting, due to processes of coalescence and coagulation, in coatings with Ni-Cr-B-Si pores and dark (non-metallic) inclusion take a rounded form.

The fourth section presents the results of experimental studies on wear resistance and thermal stability of coatings based on a self-fluxing powder of the Ni-Cr-B-Si system modified with Al_2O_3 nano-dispersed powder, and the adhesion strength and corrosion resistance of aluminum oxide ceramics modified with TiO_2 nanodispersed powders and SiO_2 . The given technological recommendations concerning composition and regime parameters for their practical application.

It has been experimentally proved that insignificant volumetric particles of nanodispersed oxides (up to 1.5 vol%), due to high dispersion (5–41 nm), increase the

introduced superficial energy with the implementation of mechanisms of modification of the 1st and 2nd kind, and dispersion strengthening, providing a comprehensive enhancement of the performance of the plasma coating. Thus, based on the data obtained on wear resistance and microhardness, the rational content of nano-dispersed Al_2O_3 in the initial self-fluxing powder of the Ni-Cr-B-Si system at the level of 0.2–1.0 vol% was established, while the wear resistance of the coatings increased in the 2.8–5.7 times; microhardness rises by 18–34%; the thermal stability reaches 50 cycles without noticeable detachment and change of chemical composition.

Established patterns of formation and physical-mechanical characteristics of plasma coatings on the basis of aluminum oxide ceramics with the introduction into their composition of 1–1.5 vol% of nanoparticles TiO_2 and SiO_2 , which due to the presence of developed, free bonds that are activated at high temperatures in the conditions of plasma spraying and chemical interaction between the components contribute to the increase of the uniformity of the coating, better fusion of the ceramic core, reduction of the microcrack net and porosity to 3–6%, which ensures an increase in the microflow spine at 38–44%, the strength of adhesion of sprayed coatings to 16–25%, the corrosion resistance in the environment of 10% HCl 2.8 and 6 times, while the use of powdered TiO_2 nanopowder and SiO_2 , respectively.

The presence of such physical phenomena that may occur during the formation of the coating provides a comprehensive increase in physical and mechanical characteristics (bond strength, microhardness, porosity) and operational properties (wear, corrosion and stability of the coating to thermocycling), despite the fact that the content of nano-dispersed powders is only a few percent of the total volume. Thus, the research carried out is evidence of the promising use of nanodispersed powders in the technology of plasma spraying coatings.

The technological recommendations for the plasma spraying of modified self-fluxing powders of the Ni-Cr-B-Si system for the reconstruction of the Lodige mixer blades and the working surfaces of the crushers wheels, which were recommended for implementation at the Kiev Shipbuilding and Ship Repair Plant, were developed.

Key words: plasma spraying, nano powders, wear resistance, corrosion resistance, adhesion strength, operational properties, microstructure.

Список публікацій здобувача:

1. Фурман В.К. Дослідження впливу домішок нанопорошку оксиду алюмінію на зносостійкість плазмових покриттів / В.К. Фурман, А.В. Чорний, І.В. Смирнов // Міжнародний науковий журнал «Проблеми трибології». Хмельницький. – 2016. – №1. – С. 100-104.

2. Смирнов І.В. Вплив домішок нанодисперсних сполук оксидів на зносо- та корозійну стійкість плазмово-напиленних покриттів / І.В. Смирнов, А.В. Чорний, В.К. Фурман, Н.А. Долгов // Науково-технічний журнал «Проблеми тертя та зношування», Київ. – 2017. – №1 (74) – С. 14-22. Журнал включений до міжнародних науково-метричних баз EBSCO, Google Scholar, WorldCat та РИНЦ.

3. Смирнов И.В. Влияние нанодисперсных модификаторов на структуру и свойства плазменно-напыленных покрытий / И.В. Смирнов, А.В. Чёрный, В.К. Фурман, Н.А. Долгов // Міжнародний науково-технічний журнал «Наукові вісті» НТУУ "КПІ", Матеріалознавство та машинобудування. – 2017. – №5 – С. 65-71. Журнал включений до міжнародних науково-метричних баз EBSCO, Google Scholar, WorldCat, РИНЦ, Index Copernicus, J-Gate.

4. Андрейцев А.Ю. Численно-аналитический подход к решению задачи определения температуры плакированных частиц в плазменном потоке / А.Ю. Андрейцев, Н.Н. Крюков, В.К. Фурман, И.В. Смирнов // Вісник Херсонського національного технічного університету. – Херсон: ХНТУ, 2017. – Вип. 3(62). Т. 1. – С. 105-108. Журнал включено до наукометричних баз, електронних бібліотек та репозитаріїв: РИНЦ, Google Scholar.

5. Dolgov N.A. Statistical adhesion-cohesion strength criterion for coating / N.A. Dolgov, A.V. Ivanchenko, A.V. Besov, V.K. Furman, I.V. Smirnov // Machines, technologies, materials. – Sofia. – 2015. – №7 – p. 31-34. Іноземне видання.

6. Смирнов І.В. Модифікування плазмово-напиленних покриттів застосуванням плакованих та нанодисперсних порошків / І.В. Смирнов, М.А. Долгов, А.В. Чорний, В.К. Фурман, І.А. Селіверстов // Міжвузівський

збірник «Наукові нотатки». Луцьк. – 2015. – Випуск № 51. – С. 199-204. Журнал включено до міжнародної індексація: РИНЦ.

7. Патент України на корисну модель 99762 МПК (2006.01) C23C 4/10, B22F1/02. Композиційний металокерамічний порошок для газотермічних покриттів / Смирнов І.В., Кузнецов В.Д., Чорний А.В., Фурман В.К., Руденький С.О.; заявл. 15.12.2014, опубл. 25.06.2015, Бюл. №12.

8. Патент України на корисну модель 104371 МПК (2016.01) C23C 4/00, B05B 7/16, H05H 1/26. Пристрій для плазово-дугового напилення покриттів з магнітним керуванням / Смирнов І.В., Долгов Н.А., Чорний А.В., Фурман В.К., Зіберов М.Л.; заявл. 16.07.2015, опубл. 25.01.2016, Бюл. №2.

9. Furman V. Nanostructured PVD Film-Coated Alumina Powders for Thermal Spraying Technologies / Furman V., Smirnov I., Chornyi A., Dolgov N., Andreytsev A. // Proceedings of the 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017), Part 1. – Zatoka, Ukraine. – September 10–15, 2017. – p. 41-44. Матеріали конференції індексуються базами даних **Scopus**, Web of Science Core Collection.

10. Cherniy A. Increased operational properties of welds and plasma coatings using nanopowders / A. Cherniy, I. Smirnov, M. Ziberov, V. Furman, J. L. García-Jacomino // IX Conferenciia Científica Internacional Medio Ambiente Siiglo XXII, 24 - 27 november 2015. – Cuba.

11. Фурман В.К. Повышение эксплуатационных свойств плазменно-напыленных покрытий, модифицированных нанопорошками / В.К. Фурман, А.В. Чёрный, И.В. Смирнов, Н.А. Долгов // Материалы V Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь – Россия – Украина: НАНО-2016». – Минск. – 2016. – 22-25 ноября. – С. 106-109.

12. Furman V.K. Improvement of working properties of plasma-sprayed coatings using nanopowders / Furman V.K., Smirnov I.V., Chorniy A.V., Seliverstov I.A., Dolgov N.A. // Труды V международной Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений и композитов». – м. Київ. – 2016. – 24-25 мая. – С. 50.

13. Furman V.K. The effect of addition of nanodispersed compounds oxides on mechanical properties of plasma spraying coatings / Furman V.K., Chornyi A.V., Smirnov I.V. Збірка матеріалів доповідей міжнародної науково-технічної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 7». – Київ. – 2017. – 30 листопада - 2 грудня. – р. 104-107.

14. Фурман В.К. Вплив домішок наночастинок оксиду алюмінію на зносостійкість плазмових покриттів / В.К. Фурман, А.В. Чорний, І.В. Смирнов // Матеріали VIII Міжнародної конференції молодих учених та спеціалістів «Зварювання та споріднені технології»: – Київ. – 2015. – 20-22 травня. – С. 304.

15. Смирнов І.В. Підвищення властивостей плазмово-напиленних самофлюсівних покриттів застосуванням нанодисперсних компонентів / І.В. Смирнов, А.В. Чорний, В.К. Фурман, І.А. Селіверстов, Г.Н. Троцан // Матеріали V міжнародної науково-практичної конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем». – м. Чернігів. – 2015 р. – 19 - 22 травня. – С. 198-199.

16. Фурман В.К. Вплив на зносостійкість плазмових покриттів додавання наночастинок оксиду алюмінію / В.К. Фурман, І.В. Смирнов, А.В. Чорний // Матеріали II всеукраїнської науково-технічної конференції студентів, аспірантів та наукових співробітників «Інженерія поверхні. Комплексний підхід». – м. Київ. – 2015. – 28-29 травня. – С.14.

17. Ковальчук В.Ю. Дослідження віброперемішувача для плакування порошків у вакуумі / В.Ю. Ковальчук, В.К. Фурман, І.В. Смирнов // Матеріали II всеукраїнської науково-технічної конференції студентів, аспірантів та наукових співробітників «Інженерія поверхні. Комплексний підхід». – м. Київ. – 2015. – 28-29 травня. – С.19.

18. Чорний А.В. Анализ адекватности математических моделей движения частиц порошка в плазменной струе в зависимости от фракционного диапазона / А.В. Чорний, В.К. Фурман, І.В. Смирнов, А.Ю. Андрейцев // Матеріали I Всеукраїнської науково-практичної конференції «Сучасні технології промислового комплексу». – м. Херсон. – 2015. – 15-18 вересня. – С.124-127.

19.Смирнов І.В. Вплив нанопорошків на механічні властивості плазмово-напиленних покриттів / І.В. Смирнов, М.А. Долгов, В.К. Фурман, Н.В. Бабич, А.Ю. Андрейцев // Збірник наукових праць V всеукраїнської науково-технічної конференції «Прогресивні технології в машинобудуванні». – м. Львів. – 2016р. – 8-12 лютого. – С. 126-128.

20.Фурман В.К. Дослідження зносостійкості плазмових покриттів системи Ni-Cr-B-Si модифікованих керамічними нанопорошками / В.К. Фурман, А.В. Чорний // Збірник наукових праць «Технічна творчість». – Хмельницький. – 2016. – №1. – С. 195-198.

21.Фурман В.К. Зміцнення плазмових покриттів системи Ni-Cr-B-Si з застосуванням нанопорошків / В.К. Фурман, О.С. Шагінєв, А.В. Чорний, І.В. Смирнов, А.Ю. Андрейцев // Матеріали VI міжнародної науково-практичної конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем». – м. Чернігів. – 2016. – 26-29 квітня. – С. 257-259.

22.Фурман В.К. Повышение эксплуатационных свойств плазменных покрытий с использованием нанопорошков / В.К. Фурман, А.В. Чёрный, И.В. Смирнов, И.А. Селивёрстов, Н.А. Долгов // Труды V международной Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений и композитов». – м. Київ. – 2016. – 24-25 мая. – С. 30.

23.Шагінєв О.С. Підвищення експлуатаційних властивостей плазмових покриттів з застосуванням нанопорошків / О.С. Шагінєв, В.К. Фурман, А.В. Чорний, І.В. Смирнов / X всеукраїнська науково-технічна конференція “Досконалість зварювання – комплексний підхід”. – Київ, НТУУ "КПІ", – 2016. – С. 3.

24.Фурман В.К. Модифікування плазмових покриттів системи Ni-Cr-B-Si з застосуванням нанопорошків / В.К. Фурман, А.В. Чорний, І.В. Смирнов // Матеріали III всеукраїнської науково-технічної конференції студентів, аспірантів та наукових співробітників «Інженерія поверхні. Комплексний підхід». – м. Київ. – 2016. – 30 травня. – С. 15-16.

25. Фурман В.К. Модифікування керамічних плазмово-напиленних покриттів із застосуванням нанопорошків / В.К. Фурман, А.В. Чорний // Тези доповідей Восьмої конференції молодих вчених та спеціалістів «Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування». – м. Київ. – 2016. – 25–27 жовтня. – С. 75-77.

26. Фурман В.К. Дослідження впливу домішок нанопорошку оксиду титану на властивості керамічних плазмових покриттів / В.К. Фурман, І.В. Смирнов, А.В. Чорний // Збірка матеріалів доповідей міжнародної наукової конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 6». – Київ. – 2016. – 1-2 грудня. – С. 164-165.

27. Фурман В.К. Вплив домішок нанодисперсного TiO_2 на властивості плазмових керамічних покриттів з оксиду алюмінія / В.К. Фурман, В.В. Макаревич, А.В. Чорний, І.В. Смирнов // Матеріали VII міжнародної науково-практичної конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем», том 2 – м. Чернігів. – 2017. – 24-27 квітня. – С. 257-259.

28. Фурман В.К. Модифікування плазмово-напиленних покриттів нанопорошком оксиду титану / В.К. Фурман, А.В. Чорний, В.В. Макаревич // Інженерія поверхні. Комплексний підхід: Матеріали четвертої всеукраїнської науково-технічної конференції студентів, аспірантів та наукових співробітників: К.: КПІ ім. Ігоря Сікорського, ТОВ “Фастпринт”, – 2017. – 25 травня. – С. 13-14.

29. Смирнов І.В. Застосування нанодисперсних порошків в інженерії високотемпературних покриттів / І.В. Смирнов, А.В. Чорний, В.К. Фурман, А.Ю. Андрейцев, М.А. Долгов, Н.В. Бабич, І.А. Селіверстов // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні технології промислового комплексу», випуск 3 – м. Херсон, ХНТУ. – 2017. – 12-17 вересня. – С. 11-15.

30. Андрейцев А.Ю. Определение температуры частиц с металлической оболочкой в потоке низкотемпературной плазмы (численно-аналитический подход) / А.Ю. Андрейцев, Н.Н. Крюков, В.К. Фурман, И.В. Смирнов // XVIII Міжнародна конференція з математичного моделювання (МКММ-2017) [Збірка тез (18-22 вересня 2017 р., м. Херсон)]. – Херсон: ХНТУ, 2017. – С. 49-50.

ЗМІСТ:

АНОТАЦІЯ.....	2
ВСТУП.....	19
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНІ ГАЗОТЕРМІЧНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ НАНОДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	26
1.1 Способи газотермічного напилення покриттів із застосуванням нанодисперсних матеріалів.....	26
1.2 Підвищення експлуатаційних властивостей газотермічних покриттів.....	34
1.3 Способи введення нанодисперсних порошків в плазмові покриття.....	41
Висновки до розділу 1.....	47
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ, ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИКИ ДЛЯ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	48
2.1 Порошки для плазмового напилення.....	49
2.2 Обладнання для приготування модифікованих порошків.....	55
2.3 Морфологія керамічних та самофлюсівних модифікованих порошків.....	58
2.4 Обладнання для плазмового напилення.....	63
2.5 Методики дослідження властивостей покриттів.....	69
Висновки до розділу 2.....	81
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПЛАЗМОВОГО НАПИЛЕННЯ ТА ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТІВ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ НАНОДИСПЕРСНИХ ПОРОШКІВ.....	83
3.1 Дослідження впливу соленоїда на ВАХ та стабілізацію часткововинесеної дуги ламінарного плазмотрону.....	83
3.2 Встановлення раціональних режимів плазмового напилення.....	90
3.3 Дослідження впливу нанодисперсних порошків TiO_2 , SiO_2 на формування керамічних плазмових покриттів.....	101
3.4 Дослідження впливу нанодисперсного порошку Al_2O_3 на формування плазмових покриттів з самофлюсівних порошків.....	110
Висновки до розділу 3.....	117

РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ НАНОДИСПЕРСНИХ ПОРОШКІВ НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛАЗМОВИХ ПОКРИТТІВ.....	119
4.1 Дослідження впливу нанодисперсних порошків TiO_2 та SiO_2 на корозійну стійкість та міцність зчеплення покриттів на основі кераміки.....	119
4.2 Дослідження впливу нанодисперсного порошка Al_2O_3 на зносостійкість та термічну стабільність покриттів на основі самофлюсівних порошків.....	126
4.3 Рекомендації до практичного застосування плазмових покриттів з модифікованих порошків.....	130
Висновки до розділу 4.....	133
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	134
ЛІТЕРАТУРА.....	136
ДОДАТКИ.....	161

ВСТУП

Захисні покриття є ефективним методом підвищення довговічності деталей та механізмів, які використовуються в багатьох сферах життєдіяльності людини і потреби в яких постійно зростають. В сучасному світі покриття відіграють велику роль. Більшість вимог, що висуваються до промислового виробу, в основному, стосуються поверхневого шару матеріалу, з якого воно вироблено. Тому, використання дефіцитних матеріалів для виробництва всього виробу, часто буває недоцільним.

На практиці завдання отримання необхідного комплексу властивостей поверхні, вирішується за рахунок використання покриттів зі спеціальних матеріалів. Завдяки досконалим механічним властивостям яких, захисний шар може підтримувати функціональність виробів в умовах важкої експлуатації протягом тривалого часу, значно покращуючи показники працездатності поверхні деталей.

То ж використання робочих інструментів з подібними покриттями, дозволяє ефективно вирішувати цілий ряд завдань для широкої гами технологічних операцій пов'язаних з підвищенням продуктивності, точності і якості обробки, а найважливіше, зниженням витрат на дорогі матеріали.

Використання плазмових покриттів дає можливість об'єднувати властивості двох і більше матеріалів (підкладки і покриття), в результаті чого вихідна система має характеристики, які не можуть бути отримані при використанні одного матеріалу. Вибір конкретної системи покриття визначається балансом між результатами і витратами, тобто співвідношенням між поліпшенням експлуатаційних характеристик виробу і вартістю нанесення відповідного покриття. Застосування покриттів можуть бути найрізноманітнішими. Дослідженню у даній роботі підлягають корозійностійкі керамічні покриття з поліпшеними показниками адгезійної міцності та зносостійкі самофлюсівні покриття системи Ni-Cr-B-Si, що працюють в умовах важкої експлуатації.

Актуальність роботи

Одним з найбільш прогресивних і ефективних напрямів створення деталей з заданими властивостями на їх робочих поверхнях, є нанесення газотермічних, зокрема, плазмових захисних покриттів. Проте, використання більшості відомих матеріалів і технологій, вичерпали можливість поліпшення механічних властивостей даних покриттів. Саме тому, останнім часом, активно розвиваються дослідження в галузі створення газотермічних покриттів, до складу яких входять нерівноважні, дисперсні та нанорозмірні компоненти, які значно підвищують захисні властивості поверхонь. Особливе місце серед них займають керамічні, металокерамічні та композиційні плазмові покриття, з порошків модифікованих нанодисперсними сполуками оксидів (алюмінію, титану та кремнію).

Використання у якості модифікаторів нанодисперсних порошків, дозволяє отримувати покриття з поліпшеними експлуатаційними властивостями, роблячи можливим виробництво деталей з доступних матеріалів, без значного використання високовартісних компонентів. При цьому, навіть незначне підвищення експлуатаційних характеристик таких деталей, дає вагомий економічний ефект, що відкриває широкий діапазон застосування модифікованих плазмових покриттів в області створення нових технологій інженерії поверхонь.

Суттєвий внесок у даному напрямку досліджень газотермічних покриттів, зробили такі вітчизняні вчені, як Борисов Ю.С., Петров С.В., Смирнов І.В., Ільющенко А.Ф., Копилов В.І., Харламов Ю.О. та цілий ряд закордонних дослідників.

Таким чином, дослідження в області створення плазмових покриттів з використанням нанодисперсних порошків оксидів із встановленням закономірностей впливу модифікуючих компонентів на формування та властивості отриманих покриттів є актуальною науково-технічною задачею, що потребує детального наукового вивчення.

Мета роботи: Підвищення експлуатаційних властивостей плазмових покриттів на основі самофлюсівних сплавів та кераміки шляхом застосування нанодисперсних порошків Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 та оптимізації режимів напилення

для продовження терміну експлуатації елементів конструкцій, що працюють в умовах інтенсивного зношування та корозійного впливу.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні наукові завдання:

- встановити оптимальні параметри й умови механохімічної обробки для модифікації вихідних порошків нанодисперсними Al_2O_3 , TiO_2 та SiO_2 для газотермічних покриттів з підвищеними експлуатаційними властивостями;
- встановити раціональні технологічні режими плазмового напилення модифікованих порошків на основі дослідження стабільності горіння дуги, визначення вольт-амперних характеристик (ВАХ), коефіцієнту використання матеріалу (КВМ) та отримання рівняння регресії, що встановлює взаємозв'язок між режимними параметрами плазмотрону та міцністю зчеплення покриттів;
- дослідити вплив нанодисперсного порошку Al_2O_3 на формування та експлуатаційні властивості плазмових покриттів на основі самофлюсівних сплавів системи Ni-Cr-B-Si;
- встановити закономірності формування та дослідити фізико-механічні показники плазмових покриттів на основі кераміки оксиду алюмінію з введенням до їх складу нанодисперсних порошків TiO_2 та SiO_2 ;
- розробити технологічні рекомендації стосовно складу та режимних параметрів плазмового напилення модифікованих порошків для їх практичного застосування.

Об'єкт досліджень: процес плазмового напилення покриттів із застосуванням нанодисперсних порошків.

Предмет досліджень: закономірності впливу нанодисперсних порошків оксидів на експлуатаційні (зносо-, корозійна стійкість та стійкість покриття до термоциклювання) та механічні (міцність зчеплення, мікротвердість, пористість) властивості плазмових покриттів.

Методи досліджень. Для виконання поставлених задач і отримання основних результатів дисертаційної роботи використовували теоретичні та

експериментальні дослідження. Напилення покриттів проводили на установці УПНС-304. Випробування на зносостійкість проводились в умовах сухого тертя металу по металу за схемою зразок-контртіло на машині СМЦ-2 з вимірюванням втрат маси зразків під час досліджень. Міцність зчеплення покриттів з основою визначали за методикою у відповідності зі стандартом ASTM C 633. Оцінку корозійної стійкості отриманих покриттів здійснювали за допомогою методу поляризаційного опору на приладі Р5126. Термостійкість визначали шляхом нагріву зразків з покриттями на протязі 3 хв в муфельній печі при температурі $850 \pm 20^\circ\text{C}$, та різкого охолодження у воді. Для досліджень мікротвердості використовували мікротвердомір ПМТ-3. Визначення пористості покриттів проводили оптичним методом за стандартом ASTM В-276. Дифрактометричний аналіз проводили на рентгенівському дифрактометрі Rigaku Ultima IV. Мікроструктуру та хімічний склад плазмових покриттів визначали за допомогою скануючого електронного мікроскопа з енергодисперсійним мікроаналізатором РЕМ 106.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Розроблені технологічні основи плазмового напилення функціональних покриттів із застосуванням нанодисперсних порошків Al_2O_3 , TiO_2 та SiO_2 , які полягають у модифікації вихідних самофлюсівних та керамічних порошків нанодисперсними частинками, шляхом механохімічної обробки у планетарному кульовому млині за частотою обертів 120–125 об/хв в середовищі вакууму $2,5\text{--}5 \cdot 10^{-1}$ Па впродовж 6–8 хв, яка дозволяє отримувати гомогенний модифікований порошок без помітного подрібнення з рівномірно розподіленими по об'єму нанодисперсними частинками та плазмовому напиленні модифікованих порошків плазмотроном потужністю до 6 кВт в режимі генерації ламінарного плазмового струменя з додатковим оснащенням соленоїдом з індукцією 12–16 мТ.

2. На основі дослідження стабільності горіння дуги, визначення ВАХ, КВМ та аналізу, що встановлює взаємозв'язок між робочими параметрами плазмотрону та міцністю зчеплення покриттів, встановлені оптимальні режими напилювання

модифікованих порошків, які дозволяють переносити нанодисперсні частинки в покриття для створення поверхонь з підвищеними експлуатаційними властивостями: струм дуги 85–95 А, напруга на дузі 30–40 В, струм соленоїда 4–5 А, положення соленоїда відносно сопла 6–8 мм, витрати плазмоутворювального газу 0,18–0,2 м³/год, витрати порошку 2 кг/год, дистанція напилення 100–150 мм.

3. Встановлені закономірності формування та фізико-механічні характеристики плазових покриттів на основі кераміки оксиду алюмінію з введенням до їх складу 1–1,5 об.% нанодисперсних порошків TiO₂ та SiO₂, які завдяки наявності на поверхні розвинених, вільних зв'язків, що активуються при високих температурах в умовах плазового напилення та хімічної взаємодії між компонентами, сприяють підвищенню однорідності покриття, кращому проплавленню керамічного ядра, зменшенню сітки мікротріщин та пористості до 3–6%, що забезпечує підвищення мікротвердості на 38–44%, міцності зчеплення напилених покриттів на 16–25%, корозійної стійкості у середовищі 10% HCl у 2,8 та у 6 разів, під час застосування нанодисперсних порошків TiO₂ та SiO₂, відповідно.

4. Експериментально встановлено, що незначні об'ємні частки нанодисперсних оксидів (до 1,5 об.%), завдяки високій дисперсності (5–41 нм) збільшують внесену поверхневу енергію з реалізацією механізмів модифікування 1-го та 2-го роду, та дисперсійного зміцнення, забезпечуючи комплексне підвищення експлуатаційних властивостей та їх збереження навіть після оплавлення самофлюсівних плазових покриттів. Так, на основі отриманих даних зносостійкості та мікротвердості, встановлений раціональний вміст нанодисперсного Al₂O₃ у вихідному самофлюсівному порошку системи Ni-Cr-B-Si на рівні 0,2–1,0 об.%, при цьому зносостійкість покриттів зростає у 2,8–5,7 рази; мікротвердість підвищується на 18–34%; термостійкість досягає 50 циклів без помітних відшарувань та зміни хімічного складу.

Усі результати, приведені в дисертації, отримані при безпосередній участі автора і наукового керівника.

Особистий вклад здобувача полягав у встановленні оптимальних параметрів й умов механохімічної обробки вихідних порошків для модифікації нанодисперсними оксидами, вдосконаленні конструкції плазмотрону для напилення модифікованих порошків, встановленні раціональних технологічних режимів плазмового напилення, дослідженні формування та фізико-механічних властивостей (зносостійкість, корозійна стійкість, міцність зчеплення, термоциклічна стійкість, пористість та мікротвердість) плазмових покриттів, аналізі отриманих результатів та їх обговоренні для формулювання висновків дисертації.

Практичне значення отриманих результатів.

Розроблено композиційний металокерамічний порошок для газотермічних покриттів на основі самофлюсівного сплаву системи Ni-Cr-B-Si марки ПС-12НВК-01 (Патент України на корисну модель №99762), який складається з частинок металевої матриці до складу якої, шляхом механохімічної обробки в кульовому планетарному млині, вводили добавку нанодисперсного (30–50 нм) тугоплавкого Al_2O_3 чи TiO_2 у кількості 0,5–1,5 об. %.

Розроблено пристрій для плазмово-дугового напилення покриттів з магнітним керуванням у вигляді соленоїда, що зафіксований відносно соплової частини плазмотрона і використовується для напилення модифікованих керамічних порошків (Патент України на корисну модель №104371).

Розроблено технологічні рекомендації для плазмового напилення модифікованих порошків, які забезпечують підвищення зносостійкості, корозійної та термостійкості, адгезійної міцності поверхневих шарів, що працюють в умовах інтенсивного зношування та корозійного впливу.

Розроблені технологічні рекомендації плазмового напилення модифікованих самофлюсівних порошків системи Ni-Cr-B-Si для відновлення лопатей змішувача фірми Lodige та робочих поверхонь коліс дробарок, які були рекомендовані до впровадження на «Київському заводі суднобудування та судноремонту».

Апробація результатів досліджень

Робота виконувалась на кафедрі “Інженерії поверхні” Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”. Основні наукові положення дисертації доповідалися на: VIII Міжнародній конференції молодих учених та спеціалістів «Зварювання та споріднені технології» (м. Київ, 2015 р.); V–VII міжнародних науково-практичних конференціях «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем» (м. Чернігів, 2015 – 2017 рр.); II–IV всеукраїнських науково-технічних конференціях студентів, аспірантів та наукових співробітників «Інженерія поверхні. Комплексний підхід» (м. Київ, 2015–2017 рр.); I Всеукраїнській науково-практичній конференції «Сучасні технології промислового комплексу» (м. Херсон, 2015 р.); V всеукраїнській науково-технічній конференції «Прогресивні технології в машинобудуванні» (м. Львів, 2016 р.); V международной Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений и композитов» (г. Киев, 2016 г.); Восьмій конференції молодих вчених та спеціалістів «Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування» (м. Київ, 2016 р.); V Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь – Россия – Украина: НАНО-2016» (г. Минск, 2016 г.); Міжнародній науковій конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 6» (м. Київ, 2016 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні технології промислового комплексу» (м. Херсон, 2017 р.); 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017) (Odesa region, Zatoka, 2017 p.).

Публікації. Результати дисертації представлені у 30 опублікованих роботах: 6 статтях у наукових фахових виданнях, 1 з яких у іноземному виданні, 2 патентах України, 22 тез доповідей на науково-технічних конференціях.

Структура і об'єм роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, 4-х розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний об'єм роботи – 165 сторінок машинописного тексту, зокрема 73 рисунки, 32 таблиць, список використаних джерел із 208 найменувань і 2 додатки.

РОЗДІЛ 1. СУЧАСНІ ГАЗОТЕРМІЧНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ НАНОДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1 Способи газотермічного напилення покриттів із застосуванням нанодисперсних матеріалів

Способи, пов'язані зі створенням на поверхні матеріалів, особливо металевих, модифікованих шарів і покриттів досить вивчені, відпрацьовані й широко застосовуються на практиці [1, 2]. При розробці нових видів покриттів основні зусилля спрямовані на надання їм поліпшених фізико-механічних характеристик і багатофункціональності, це – крім високої твердості і зносостійкості, включає низький коефіцієнт тертя, високу термічну стабільність, корозійну стійкість та адгезійну міцність.

Багато зі способів створення нанорозмірних або наноструктурних шарів на поверхні виробів, а також виготовлення композиційних матеріалів з нанодисперсними складовими, можуть розглядатися, як способи нанотехнологій. Саме останній напрям розглядається у даній дисертаційній роботі.

Дослідженнями в області газотермічних покриттів вітчизняними та багатьма закордонними вченими за останні роки встановлено, що розробка нових порошкових матеріалів, особливо нанодисперсних, є одним з ефективних способів керування структурою, підвищення механічних, фізичних і експлуатаційних властивостей наплавлених і напилених покриттів та зварювальних швів [3–19]. Досягається цей вплив завдяки введенню до складу використовуваних матеріалів домішок у вигляді різних нанодисперсних порошоків карбідів, боридів, оксидів і нітридів перехідних металів [3–19].

В статті [20] розглянутий сучасний стан розвитку термічно напилених нанокompозитних покриттів, що володіють винятковими атрибутами, такими як механічна міцність і твердість, зносостійкість, теплофізичні та електричні властивості. В роботі [4], представлена перспектива застосування наноструктурних матеріалів у таких технологіях інженерії поверхні як: газотермічне та холодне газодинамічне напилення, іонно-плазмове (магнетронне)

розпилення, електрохімічне осадження, електроіскрове легування та термореакційне електроіскрове зміцнення.

Згідно з літературних даних [21], способи нанесення наноматеріалів можна умовно підрозділити на дві великі групи – технології, засновані на фізичних процесах - PVD (Physical Vapor Deposition) та технології, засновані на хімічних процесах CVD (Chemical Vapor Deposition). Газотермічні процеси напилення, які відносяться до першої групи, згідно до класифікації [22], мають різні стандартні методи нанесення покриттів із застосуванням нанодисперсних матеріалів (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Методи газотермічного напилення із застосуванням
нанодисперсних матеріалів [22]

Методи напилення	Применяемые материалы	Источник образования тепла (рабочие газы)	Адгезия, МПа	Пористость, %
Электродуговая металлизация	Проволоки сплошного сечения и композиты	Электрическая дуга (воздух или другие газы)	20...50	5...25
Газопламенное напыление	Порошки и проволоки, шнуровые и материалы	Горение газообразных углеводородов в среде кислорода или воздуха (продукты сгорания)	20...50	3...15
Плазменное напыление	Порошки и проволоки	Прямая или косвенная электрическая дуга (ионизированный газ)	30...60	0, 5...10
Высокоскоростные методы напыления (HVOF, HVAF, Детонация, Cold Spray)	Порошки	Горение углеводородов (в том числе жидких) или водорода в среде кислорода или воздуха (продукты сгорания)	45...80 и более	0, 1...2
Высокоскоростные методы напыления наноструктурированных покрытий	Порошки, коллоидные растворы, истинные растворы	Горение углеводородов (в том числе жидких) кислорода или воздуха (продукты сгорания)	60...100 и более	<0, 1 несквозная

Іонно-плазмовим напиленням із ВЧ розрядом, на зразках із марки Сталь 3, отримують тверді і надтверді нанокомпозитні покриття на основі Ti-Al-N і Ti-Si-N [23], а хімічним осадженням із використанням електроліту-суспензії з нанодисперсним порошком WC [21] та оксидно-гідроксидних фаз алюмінію [24] - захисні гідрофобні наноплівки. Отримані такими способами шари, відрізняються високою адгезією, зносо- та корозійною стійкістю, завдяки утворенню нових інтерметалічних фаз в покриттях.

Дослідження мікроструктури та властивостей Ni/Al₂O₃ нанокompозитних покриттів, отриманих електроосадженням [25–29], показали значне поліпшення мікротвердості (близько 30 %), зносостійкості та корозійної стійкості покриттів у NaCl при додаванні 10–12 мас.% Al₂O₃. Коефіцієнт тертя при цьому був нижче приблизно на 50 % порівняно з чисто металевими покриттями, а наявність частинок Al₂O₃ в нікелевій матриці призводить до зниження значень залишкових напружень [25–29].

У роботах [5, 14, 30] представлені дослідження структурно-фазового стану зміцнюючих покриттів системи Ni-Cr-B-Fe/WC, модифікованих нанодисперсними частинками Al₂O₃, виконані плазмовим порошковим наплавленням. В результаті комплексних досліджень було встановлено, що введення в порошковий сплав марки ПС-12НВК-01 нанодисперсного порошкового модифікатора Al₂O₃ призводить до змін структурно-фазового стану наплавленого металу, а саме утворенню в карбідній підсистемі нових зміцнюючих фаз-карбіду W₂C та бориду Fe₃Ni₃B та подрібненню структурних складових і ускладненню субструктури наплавленого металу, зокрема, зниження величини внутрішніх напружень та скалярної щільності дислокацій [5, 14, 30]. Ці зміни розглядаються як фактори, що сприяють підвищенню зносостійкості наплавленого металу, дослідження якої проводили у роботі [31] (рис. 1.1).

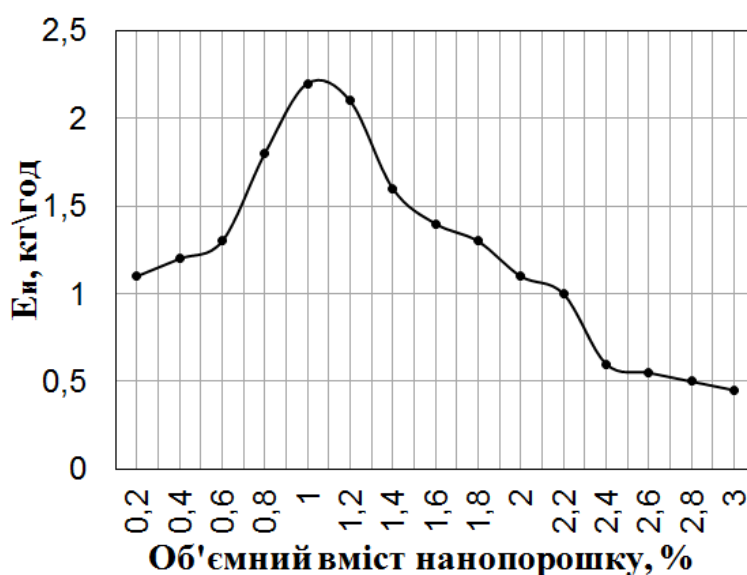


Рис. 1.1. Результати проведених випробувань зносостійкості наплавлених покриттів із застосуванням нанодисперсного модифікатора Al₂O₃ [31]

Встановлено, що вміст 1,0% нанодисперсного модифікатора Al_2O_3 в композиційному порошку ПС-12НВК-01 є оптимальним для підвищення зносостійкості у процесі абразивного зношування та призводить до збільшення коефіцієнта зносостійкості в 2,2 рази [31]. Причини зниження зносостійкості при перевищенні вмісту нанодисперсного модифікатора понад 1,0% ймовірно пов'язані з дезінтеграцією зміцнюючої карбідної фази W_2C , а також зменшенням скалярної щільності дислокацій [31].

В роботі [32], наночастинки TiCN , вводили в високовуглецевий металевий розплав системи Fe-Cr-Ni-Ti-C-B при електрошлаковому наплавленні. Така модифікація ініціювала виділення великої кількості дрібнодисперсних (0,8–6 мкм) сполук титану (TiCN , TiC , TiN), що рівномірно заповнюють і зміцнюють весь обсяг матриці сплаву наплавленого металу та забезпечують двократне зростання стійкості до абразивного зношування [32].

У роботах [6, 13] досліджувався вплив домішок нанодисперсного порошку WC на структуру та хлдостійкість низькоуглеродного наплавленого металу, який з'єднували з транспортувальним макropорошком нікелю в планетарному млині. Показано, що при введенні в покриття електродів УОНИ-13\45 композиційних мікрогранул нікелю в незначній кількості 0,2–3 мас.%, ударна в'язкість зварних зразків КСІ при 18-20 °С і 60 °С зростає відповідно до 20 і 65% у порівнянні із зразками звареними стандартними електродами [6, 13].

Плазмові покриття із застосуванням нанодисперсних порошків

Способи плазмового напилення відносяться до числа тих, які найбільш активно розвиваються в області захисних покриттів. Вони займають місце в групі промислово розвинених способів та характеризуються високою універсальністю, продуктивністю, легкістю в автоматизації, високою швидкістю протікання фізичних процесів [33]. Використання плазми дозволяє створювати покриття різного призначення: зносостійкі, корозійностійкі, теплозахисні, електроізоляційні та інші.

Проте, резерви використання покриттів на основі традиційних металів і сплавів на їх основі досить обмежені і на даний момент жоден з відомих способів

не дозволяє вирішити проблему підвищення експлуатаційних характеристик покриттів. Тому для відновлення та підвищення терміну служби і надійності деталей, що працюють у важких умовах та під впливом агресивних середовищ, одним з ефективних способів керування структурою та підвищення механічних властивостей плазмових покриттів, вважається введення в матрицю добавок нанокomпонентів. Серед перспективних для практичного застосування є різні види нанопорошків оксидів, карбідів, нітридів металів [3–19]. Залежно від типу наночастинок, їх морфології, розміру та способу введення в покриття, можна одержувати композиційні матеріали із заданими властивостями [34]. Основне завдання застосування нанодисперсних порошків зводиться до вибору тугоплавких сполук і способу їх введення. Перенесення даних порошків ускладнюється через їх критично малу масу, що перешкоджає індивідуальному термічному розпиленню частинок та збереженню їх розмірів у нанометровому діапазоні в покритті, без агломерації.

Сучасний стан досліджень в галузі плазмових покриттів із застосуванням нанодисперсних порошків представлено в роботах [34–39]. Основними перевагами даного підходу є можливість нанесення тонких зносостійких композиційних покриттів з поліпшеними трибологічними характеристиками, а також забезпечення високої адгезії до поверхні основи. До таких покриттів, перш за все, відносяться плазмові покриття на основі систем Ni-Cr-B-Si з введення до їх складу нанодисперсних частинок з послідувачим оплавленням. Напилення таких порошкових сумішей призводить до утворення структури з нанорозмірними складовими (≤ 100 нм), які певним чином розподілені в об'ємі, що забезпечує одержання підвищених фізико-механічних властивостей покриттів [40–57].

В обзорних статтях [58, 59], наведені перспективні напрямки застосування наноматеріалів для плазмового напилення (рис. 1.2) та можливість застосування їх у якості зносостійких та теплозахисних матеріалів, а у роботах [60–65], проведені функціональні випробування отриманих покриттів.

У роботах [34, 66] після проведення дослідів було встановлено, що застосування нанодисперсних порошків Al_2O_3 , TiO_2 та SiO_2 у кількостях долі

відсотка, є ефективним для керування структурою та механічними властивостями композиційних матеріалів, як при електродуговому зварюванні так і при плазмовому напиленні. Розроблені певні схеми введення наночастинок у металеву матрицю, при яких зберігається склад і активність нанодисперсних порошків.

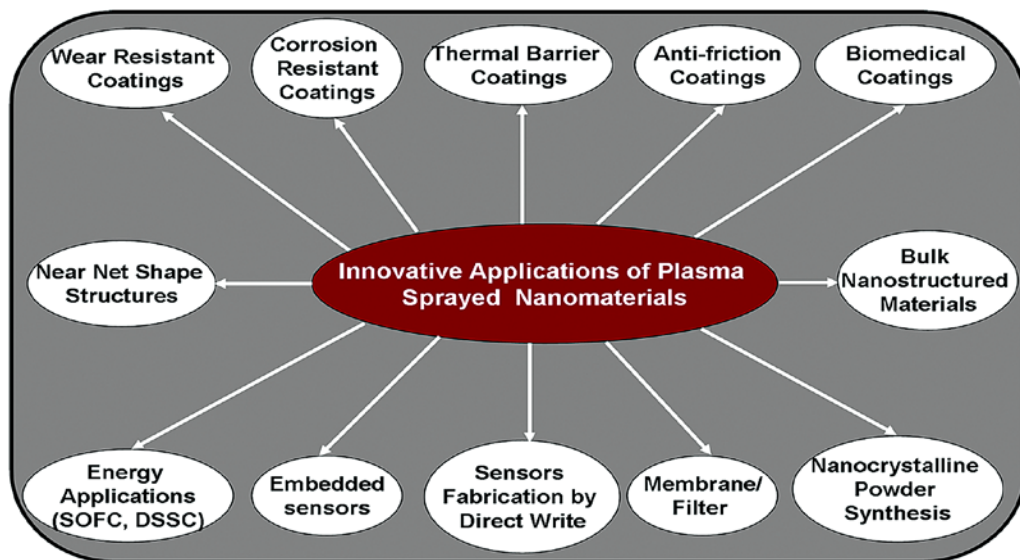


Fig. 1.2. Applications of plasma sprayed nanomaterials [58]

Широке поширення одержали плазмові покриття з оксиду алюмінію, завдяки їх високій зносостійкості та корозійної стійкості. Ці покриття використовуються в деталях ГТД, ущільнювальних і насосних муфтах, ливарних формах, деталях реакторів, внутрішніх поверхнях газогенераторів і т.п. [67–79].

Додавання вуглецевих нанотрубок (Carbon nanotube-CNT) до оксиду алюмінію [60–63, 80], підвищує зносостійкість плазмових покриттів при кімнатній температурі на 72%, при 600 С° приблизно на 76% та в морській воді на 66%, макрозносостійкість у 49 разів і у 18 разів наностійкість до подряпин, поліпшує твердість і тріщиностійкість, що пов'язано з існуванням сильного металургійної зв'язку між частинками алюмінію та CNT в порівнянні з цими ж покриттям без CNT, додавання 8 мас.% іттрія стабілізованого діоксидом цирконію (YSZ) до складу Thermal barrier coatings (TBC) плазмових покриттів [81], крім вищезазначених характеристик, підвищує ще й термоциклічний опір покриттів.

У статтях [75, 76, 82] було встановлено, що наноструктуровані покриття з $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{xTiO}_2$ (де $\text{x} = 0, 3, 13$ і 20 wt\%) мають високу зносостійкість (на 40% менше ніж у покриття з оксиду алюмінію), адгезійну міцність, мікротвердості,

електричну провідність та теплопровідність, опір до відшарувань. Це в основному, пояснюється збільшенням в'язкості руйнування і зменшенням коефіцієнта тертя. Мікроструктурні дослідження показали, що окремі TiO_2 ламелі були рівномірно розподілені між ламелями алюмінію [75, 76, 82]. Ця технологія плазмового напилення наноструктурованих покриттів була впроваджена ВМС США. Вони підтвердили чудові властивості наноструктурованих покриттів з оксиду алюмінію–титану і кваліфікували їх для використання в ряді програм (корабельних та підводних суднах) [82].

У роботі [83], були проведені випробування на визначення таких властивостей плазмових покриттів, як мікротвердість, міцність зчеплення покриття, пористість і щільність. Для напилення використовували порошкову суміш з нанорозмірного та мікронного оксиду алюмінію, разом з FeNiAl металокомпозитним порошком у концентраціях 25, 50 та 75%. Покриття з Al_2O_3 показали збільшення мікротвердості по Вікерсу на 49,2% з відповідним збільшенням щільності на 10,6% при зберіганні того ж відсотка пористості та поліпшенням міцності взаємодії між підкладкою і першим шаром [83].

У роботах [84–86] досліджували механічні властивості та мікроструктуру нанокмпозиційного покриття $\text{ZrO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$. Встановили, що нанокмпозиційні покриття мають відмінну мікроструктуру, краще переносять навантаження, мають більш високу твердість, значення модуля пружності, зносостійкість та більш низький коефіцієнт тертя, ніж немодифіковані покриття. Це пов'язано з тим, що нано-кераміка Al_2O_3 відіграє важливу роль у подрібненні зерна, ущільненні, утворенню мікротріщин та є корисною для поліпшення механічних властивостей покриттів [84–86].

Способом плазмового напилення і лазерного оплавлення отримані зносостійкі металокерамічні покриття з ультрадисперсною зміцнювальною фазою Al_2O_3 для важконавантажених вузлів трибоспрямижень [87]. За критеріями зносостійкості, задиростійкості та антифрикційності дані покриття значно ефективніше твердого електролітичного хромування, а за економічними

показниками в умовах серійного виробництва та за екологією процесу, суттєво кращі [87].

Крім того, вплив нанодисперсних складових відмічається не тільки при газотермічних процесах, наплавці та зварюванні [88], а й в інших металургічних процесах [10–12]. Відомо, що литі композиційні матеріали на основі алюмінієвих сплавів АЛ25 [11] та Д16 [12], зміцнені наночастинками високомодульних тугоплавких речовин (Al_2O_3 , SiO_2 , TiC , SiC), характеризуються високими антифрикційними властивостями і зносостійкістю [10].

У роботах [89–108], проведені дослідження по отриманню спеченої кераміки на основі порошку оксиду алюмінію (середній діаметр частинок ~ 200 нм) і нанодисперсних порошків MgO (73 нм–2 мас.%), Al_2O_3 (13 нм–3 мас.%), SiO_2 (7 нм–0,05 мас.%) та SiC . Встановлено, що додавання нанодисперсних порошків в кераміку призводить до суттєвого збільшення мікротвердості (до 40%), підвищення зносостійкості і щільності, та до появи аморфної фази, так як вони виступають ефективними інгібіторами росту зерен, змінюють характер руйнування при трибологічних випробуваннях (від межкристалітного до транскристалітного) [100–102] та перерозподілу навантажень [105, 106].

Хоча відомості про вплив нанодисперсних порошків на фізико-механічні властивості поверхневих шарів деталей достатньо обмежені, наявний світовий досвід використання, як наноксидів при плазмовому наплавленні [8], так і нанокарбідів в покриттях електродів [9], вказує на перспективність їх застосування в газотермічних процесах нанесення захисних покриттів з покращеним комплексом властивостей. Саме тому, основні тенденції в створенні нових порошкових матеріалів і покриттів на їх основі, на думку більшості дослідників, пов'язані зі створенням нанокристалічної структури на поверхні виробу.

Проведений літературний огляд показав широкий спектр застосування у якості модифікаторів нанодисперсних порошків оксидів, проте деякі системи покриттів та їх властивості при плазмовому напиленні - недостатньо вивчені або

взагалі відсутні результати дослідів по даному напрямку. Це стосується корозійних властивостей керамічних покриттів з порошку оксиду алюмінію модифікованих нанодисперсними TiO_2 та SiO_2 , які так само необхідні та важливі, як і адгезійна міцність, та основних закономірностей впливу нанодисперсного порошку Al_2O_3 на фізико-механічні показники самофлюсівних покриттів системи Ni-Cr-B-Si при плазмовому напиленні.

Таким чином, аналіз літературних даних показує, що проблема підвищення надійності і довговічності машин, обладнання та приладів є однією з найважливіших на сучасному етапі розвитку техніки, а прогрес, досягнутий в області поліпшення фізико-механічних властивостей захисних покриттів шляхом модифікування наноматеріалами, свідчить про актуальність та перспективність даних досліджень.

1.2 Підвищення експлуатаційних властивостей газотермічних покриттів

З причин корозії і зносу щорічно втрачається значний відсоток всього виробленого в світі металу. Як правило, обидва ці фактори діють локально на певні зони на поверхні деталі або вузла. Конструктори застосовують різні методи захисту поверхонь: від фарбування до гальванічного хромування, проте кожен з методів має свої недоліки та обмеження [109]. Тому підвищення фізико-механічних властивостей поверхонь деталей для подовження терміну служби машин та механізмів – є досить актуальною і специфічною проблемою науки та виробництва, що вимагає великих знань про процеси, що відбуваються в робочій поверхні зношуваних деталей, під впливом агресивних середовищ в умовах важкої експлуатації.

Вирішення цієї проблеми може бути досягнуто одним з таких традиційних методів впливу на робочу поверхню як: методи поверхневого гартування, наплавлення, різні види хіміко-термічної обробки, газотермічного напилення та інші.

Технологічні способи підвищення експлуатаційних властивостей поверхонь

Більшість деталей працює в умовах, за яких експлуатаційне навантаження (тиск, температурний вплив, дія навколишнього середовища тощо) сприймається

головним чином їх поверхневим шаром. В деяких випадках, незначні зміни геометричних розмірів деталі призводять до виходу з ладу всього вузла або машини, при цьому величина зносу може складати всього лише кілька мікрометрів. У зв'язку з цим необхідне зміцнення саме поверхневих шарів [110]. Підвищення експлуатаційних характеристик робочих поверхонь деталей машин при різних видах навантажень, може бути досягнуто технологічними методами поверхневого зміцнення.

Модифікування поверхневого шару може здійснюватися деформаційним зміцненням, поверхневою термообробкою, дифузійним нанесенням легуючих елементів. Не існує універсального методу зміцнення деталей, оскільки в залежності від умов експлуатації, властивостей середовища, той самий метод в одних умовах експлуатації - може дати позитивний ефект, а в інших – негативний [111]. Тому в ряді випадків застосовують комбіноване зміцнення деталей, засноване на використанні двох або трьох методів зміцнення, кожен з яких дозволяє підсилити ту або іншу експлуатаційну властивість [111].

Усі відомі методи підвищення експлуатаційних властивостей покриттів можна розділити на 6 основних класів [112]:

1. Зміцнення з утворенням плівки на поверхні: напилення зносостійких сполук; осадження хімічної реакції; осадження з пари; електролітичне осадження [113, 114].

2. Зі зміною хімічного складу поверхневого шару: дифузійне насичення; хімічний і фізико-хімічний вплив.

3. Зі зміною структури поверхневого шару: наплавлення; фізико-термічна обробка; електрофізична обробка; механічна обробка; поверхнева термообробка.

4. Зі зміною енергетичного запасу поверхневого шару: обробка в магнітному полі; обробка в електричному полі.

5. Зі зміною мікрогеометрії поверхні й наклепом: обробка різанням; пластичне деформування; комбіновані методи.

6. Зі зміною структури по всьому обсягу матеріалу: термообробка при позитивних температурах; кріогенна обробка [115, 116].

Конструктивні способи підвищення експлуатаційних властивостей поверхонь

Розвиток конструкції машин відбувається при постійному прагненні до збільшення їхньої продуктивності, що майже завжди супроводжується підвищенням механічного й теплового навантажень рухомих сполучень деталей [111]. У зв'язку з цим перед конструктором постає завдання створення нових, більш сучасних вузлів тертя. Тому конструктивні заходи забезпечують підвищення експлуатаційних властивостей деталей на етапі проектування. Ці методи спрямовані на пом'якшення режимів роботи матеріалів у деталях і вузлах тертя (зменшення температури, навантаження, швидкості); захист тертьових деталей від контакту з абразивним і агресивним середовищем; виключення режимів сухого тертя або роботи в умовах низького змащення; компенсацію зносу деталей; забезпечення рівномірного зношування деталей [111].

У конструктивну розробку вузлів тертя входять [111]:

- оцінка й вибір принципової схеми роботи вузлів тертя з погляду їхнього впливу на зносостійкість і надійність машин у цілому;
- вибір матеріалів і сполучення їх у парах тертях;
- встановлення розмірів і конфігурації деталей з урахуванням необхідної міцності;
- забезпечення нормального функціонування вузлів тертя в заданих умовах за допомогою мастильної системи, захисту від забруднюючої дії середовища і перегріву від сторонніх джерел тепла, що впливають на вузол у процесі роботи;
- забезпечення експлуатаційної технологічності конструкції;
- захист поверхонь тертя деталей і вузлів від можливих аварійних ушкоджень при експлуатації;
- розробка засобів діагностування вузлів тертя.

Ознайомившись з багатьма загальними технологічними та конструктивними методами зміцнення поверхонь для більш детального огляду зупинимось на

газотермічному нанесенні плазмових захисних покриттів та операцій, що впливають на формування робочого шару виробу, як методу підвищення експлуатаційних властивостей покриттів, а саме:

1) Зміна конструкції та вдосконалення плазмотрону

Рішення задачі підвищення ефективності технологічного процесу та якості покриття, що наноситься, можливо завдяки удосконаленню існуючих та розробці нових способів управління основними енергетичними параметрами потоків низькотемпературної плазми, або шляхом зміни конструкції плазмотрона, що забезпечує одержання оптимальних параметрів плазмового потоку і режимів роботи плазмотрона.

Перспективним напрямком може бути використання електромагнітних полів для впливу на струмонесущі ділянки плазмового потоку [117–119]. Так, використання поперечних магнітних полів дозволяє переміщати плазмовий потік у просторі та інтенсифікувати при цьому процеси теплообміну, а обертове магнітне поле, є ефективним інструментом впливу на геометрію та енергетичні характеристики потоків плазми [117]. У роботі [119], зазначається, що покриття, які напилюються в умовах дії магнітного поля, формуються переважно з більш проплавлених частинок, ніж покриття, які були отримані при відсутності магнітного поля.

2) Зміна параметрів нанесення покриттів

Параметри плазмового напилення значною мірою впливають на фазовий склад покриття з керамічних порошків, його пористість, а також рівень залишкового напруження в покритті [120, 121]. У загальному випадку збільшення потужності плазмотрона призводить до підвищення температури і швидкості частинок, застосування спеціальних насадок призводить до збільшення щільності і міцності покриттів [122].

3) Зміна форми, виду та стану напилюваних матеріалів

Захисні характеристики плазмових покриттів залежать, як від виду і стану вихідного порошку, так і власне технологічних параметрів напилення. У більшості досліджень впливу технології плазмового напилення на довговічність

та корозійну стійкість покриттів відзначається, що вид і стан порошку для напилення у більшій мірі впливають на якість напилених покриттів [123].

При виборі порошкових матеріалів для отримання різних плазмових покриттів необхідно враховувати наступні положення [124]:

- a. гранулометричний склад застосовуваних порошкових матеріалів має першорядне значення, так як від нього залежать продуктивність і коефіцієнт використання, а також властивості покриттів;
- b. розмір часток порошку вибирають залежно від характеристик джерела теплової енергії, теплофізичних властивостей напилюваного матеріалу і його щільності;
- c. застосовують переважно порошки грануляції 0,04–0,10 мм.

Зазвичай із зменшенням розміру частинок покращується заповнення шару покриття: зменшується об'єм мікропорожнин, структура покриття стає більш однорідною, його щільність зростає, хоча в ньому міститься велика кількість оксидів, що виникають в результаті нагрівання частинок і їх взаємодії з високотемпературним потоком плазми [125–127]. Надмірно ж великі частки не встигають прогрітися, тому не утворюють досить міцного зв'язку з поверхнею і між собою або просто відскакують при ударі. За межами цього діапазону грануляції процес плазмового напилення не є ефективним, оскільки введені в плазму дрібні частинки (менше 0,04 мм) можуть в ній повністю випаровуватися, швидко втрачати швидкість, відхилятися від заданої траєкторії і не досягати напилюваної поверхні в щільній навколишній атмосфері, а частки розміром більше 0,10 мм не розплавляються (часткове їх оплавлення не дозволяє отримати якісне покриття) [125–127].

При напиленні порошку, що складається з суміші часток різних діаметрів, більш дрібні частинки розплавляються в безпосередній близькості від місця їх подачі в сопло, заплавляють отвір утворюючи затори або напливи, які час від часу відриваються і у вигляді великих крапель потрапляють на напилюване покриття, погіршуючи його якість [128]. Тому напилення переважно слід проводити порошками однієї фракції, та всі порошки перед напиленням піддавати

розсіюванню (класифікації). Для керамічних матеріалів оптимальний розмір часток порошку 50–70 мкм, а для металів - близько 100 мкм. Вони мають гарну сипучість, що полегшує їх транспортування до плазмотрону [128].

Важливим параметром є також форма частинок порошку. Зокрема, застосування сферичних порошків прийнятніше, оскільки прогрівання порошку здійснюється більш рівномірно, що особливо важливо для матеріалів з низькою теплопровідністю [122].

4) Модифікування нанодисперсними порошками

Основною метою нанесення покриття на виріб - є підвищення його фізико-механічних властивостей. Згідно роботи [129], звичайні порошки мають на порядок нижчі властивості, тому, для забезпечення економічної доцільності, відновлення виробів та отримання оптимальних характеристик, можливе використання наноконпонентів в якості модифікаторів порошків. Наноматеріали відрізняються від «звичайних» матеріалів підвищенням твердості в поєднанні з високою пластичністю, зниженням температур плавлення, спікання, поліморфних перетворень, підвищенням реакційної здатності та інше [130]. Це обумовлено зміною атомно-кристалічної структури і фізико-хімічних властивостей нанодисперсних систем [131]. В табл. 1.2 наведені механічні властивості нанокристалічного нікелю і крупнозернистого нікелю при розтягуванні і ударному вигині [129].

Таблиця 1.2

Механічні властивості нанокристалічного і крупнозернистого нікелю [129]

Властивості	Нанокристалічний Ni	Крупнозернистий Ni
σ_T	529 МПа	80 МПа
σ_B	623 МПа	400 МПа
KCU	66–63 Дж/см ²	203–198 Дж/см ²
KIC	82,3 МПа* м ^{1/2}	51,7 МПа* м ^{1/2}
δ	22%	40%

Як можна побачити з таблиці, нанокристалічний матеріал має на порядок кращі властивості, ніж той самий, крупнозернистий. Тому підвищення фізико-механічних властивостей покриття можна проводити за рахунок модифікації їх

структури в нанодисперсному діапазоні. Це відкриває широкий діапазон застосування модифікованих порошків в області створення нових технологій отримання матеріалів з покращеними властивостями [132].

В роботах [7, 72–74, 77, 133–137], присвячених розробці складу порошкових матеріалів, що містять наноструктурні компоненти (Al_2O_3 , TiO_2 , Ni, WC) для газополум'яного наплавлення, плазмового та детонаційного напилення, проведено порівняльний аналіз наноструктурованих і традиційних покриттів. Відзначається, що модифіковані покриття володіють більш високими експлуатаційними характеристиками в порівнянні з покриттями, створеними з застосуванням порошків традиційної великої фракції [7]. Граничне навантаження до руйнування модифікованого покриття на 20 %, твердість на 12–15 %, а зносостійкість у 3–4 рази вище, коефіцієнт тертя на 40–50 % менше, також помітне покращення міцності зчеплення, термостійкості, тріщиностійкості, стійкості проти сколювання, підвищення значення поверхневого опору та зниження пористості, в порівнянні з немодифікованими покриттями [72–74, 77]. Мікроструктура показала серйозне розшаровування у регіоні багатому на звичайний оксид титану, а в наноструктурованих покриттів TiO_2 був однорідно розташований всередині всього покриття, тим самим приводячи до підвищення міцності зчеплення сплетів [133–137].

Модифікатор (від лат. *modifico* – видозмінюється, міняє форму) – речовина, яка суттєво змінює структуру та властивості обробленого їм металу або сплаву [138]. Модифікування – процес активного регулювання первинної кристалізації або зміни ступеня дисперсності фаз, які кристалізуються шляхом введення в розплав добавок окремих елементів або їх сполук [139].

Модифікуванням можна добитися подрібнення макро- та мікрозерна; фазових складових евтектики; первинних кристалів; форми, а також зміни розміру та розподілу неметалевих включень [138].

Модифікування металів можна провести декількома способами:

- введенням в розплав добавок-модифікаторів;

- застосуванням різних фізичних впливів (регулювання температури розплаву, попереднє охолодження розплаву при переливі, суспензійне розливання, лиття в температурному інтервалі кристалізації, вібрація, ультразвук, електромагнітне перемішування);

- комбінованими способами, що поєднують вищевикладені.

За природою впливу модифікатори можна розділити на три види: модифікатори 1-го роду, 2-го та 3-го роду. Модифікатори 1-го роду впливають на структуру за рахунок зміни енергетичних характеристик (енергія активації та поверхневий натяг) зародження нової фази. Модифікатори 2-го роду змінюють структуру, впливаючи на неї, як зародки твердої фази. Модифікатори 3-го роду - холодильники/інокулятори – знижують температуру металу і підвищують швидкість кристалізації, гальмуючи тим самим розвиток ліквіації елементів [138, 140].

Найбільше застосування отримали модифікатори 1-го роду. До них відносять домішки, необмежено розчинні в рідкій фазі та малорозчинні у твердій фазі (0,001– 0,1%). Ці домішки, у свою чергу, можна розділити на два типи: що не змінюють поверхневі властивості фази, яка кристалізується та ті, що змінюють поверхневий натяг на межі розплав – кристал [138].

Модифікатори першого типу можуть гальмувати зростання твердої фази тільки за рахунок концентраційного бар'єру на кордоні розплав - кристал. При цьому не відбувається зміна енергетичних характеристик процесу [138]. Добавки ж другого типу, знижують поверхневий натяг на межі розплав - кристал та вибірково концентруються на поверхні кристалів (дендритів). Таким чином, введення модифікаторів 1-го роду супроводжується зміною поверхневого натягу та енергії активації в протилежних напрямках, одночасно подрібнюється макрозерно та укрупнюються мікрозерна, тобто виявляється комплексний вплив на макро- і мікроструктуру [138].

1.3 Способи введення нанодисперсних порошків в газотермічні покриття

Останнім часом значна увага приділяється до нанокристалічних матеріалів, що викликано, як мінімум, двома причинами. По-перше, зменшення розміру

кристалітів – традиційний спосіб покращення таких властивостей матеріалу, як каталітична активність та активність у твердофазних реакціях. Друга причина – прояв речовиною в нанокристалічному стані властивостей, не характерних для об'ємних матеріалів.

Розроблені до теперішнього часу методи отримання нанодисперсних порошків вельми різноманітні. У літературі наводиться близько десятка класифікацій цих методів за різними фізичними і хімічними принципами. Лауреат нобелівської премії Т. Сведберг запропонував поділити методи отримання дисперсій на дві групи: диспергаційні (подрібнення або розпилення макроскопічної фази) і конденсаційні (хімічна або фізична конденсація). В той же час їх можна розділити на три групи: фізичні, хімічні і механохімічні методи [141]. Не менш продуктивними і логічними є класифікації методів за агрегатним станом вихідних речовин: газофазні, рідкофазні, твердофазні [142], поділом методів синтезу за способом отримання та стабілізації наночастинок [143] та за їх походженням і способами отримання [144].

Відповідно до іншої класифікації методів синтезу нанодисперсних матеріалів [145], всі методи отримання наноматеріалів можна розділити на дві великі групи за типом формування наноструктур: методи "Bottom-up" характеризуються зростанням наночастинок або складанням наночастинок з окремих атомів, а методи "Top-down" засновані на "дробленні" частинок до нанорозмірів.

В дослідженнях нами застосовувалися нанодисперсні порошки SiO_2 (фракцією 5–40 нм) виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу інституту хімії поверхні Національної академії наук України, TiO_2 (фракцією 5–40) придбаний у сертифікованій іноземній компанії Nanostructured & Amorphous Materials, та Al_2O_3 (фракцією 2–41 нм) отриманий кріохімічним методом. Тому детальніше розберемо цей метод синтезу нанодисперсного порошку. Він відноситься до конденсаційних методів, оснований на отриманні наночастинок з систем, в яких речовини вже дисперговані на атомному або молекулярному рівні, тобто з газової фази або розчинів [146].

Кріохімічний метод полягає в розпилюванні розчинів сольових компонентів в рідкий, не змішуваний з розчинником хладогент [147]. Швидке заморожування окремих крапель розчину дозволяє отримати власний кріохімічний продукт, що представляє собою дрібні кріогранули, що мають, як правило, сферичну форму з рівномірним розподілом вихідних сольових компонентів за їх обсягом [147]. Видалення розчинника з замороженого продукту проводять методом сублімації (сушіння) при низьких тисках і температурах, що не перевищують температури плавлення кріогранул. При видаленні розчинника відбувається хімічне перетворення розчинених речовин, результатом якого є утворення наночастинок продукту [147]. Даний метод був успішно реалізований для отримання нанодисперсних порошків різних класів речовин (ферити, титанати, алюмінати) [142].

Приготування модифікованих порошків

Основним способом введення нанодисперсних компонентів до покриття є змішування з основним матеріалом. Змішування - це приготування однорідної механічної суміші з металевих порошків різного хімічного і гранулометричного складу або суміші металевих порошків з неметалевими [148]. Змішування, є однією з найвідповідальніших операцій. У порошковій металургії застосовується змішування різних фракцій порошку одного сорту, змішування партій порошку, одержаного різними методами. Приготування шихти заданого складу проводять у спеціальних змішувальних пристроях. Мета цих операцій - поліпшити спресованість шихти, а також здешевити її за рахунок деякого розбавлення дорогих сортів порошку дешевшими [148].

Найбільш важливим завданням при змішуванні є забезпечення однорідності суміші, тому що від цього багато в чому залежать кінцеві властивості виробів. Шихта вважається однорідною в тому випадку, якщо не менше 95% довільно взятих проб мають хімічний і гранулометричний склади, що відповідають заданим [148].

В процесі перемішування відбувається переміщення частинок різних компонентів, які в первинному стані знаходяться порізно або в неоднорідно

упровадженому стані. У граничному стані в процесі змішування повинна вийти суміш, в якій до кожної частинки основного матеріалу примикають частинки інших компонентів в заданих кількостях. Наприклад, якщо змішуванню піддаються декілька компонентів, маси яких відносяться як цілі числа, то: у будь-якій малій пробі, узятій з готової суміші, маси компонентів повинні знаходитися в такому ж співвідношенні. Проте в реальних умовах, у зв'язку з впливом багатьох чинників на якість перемішування, в мікрооб'ємах готової суміші існує велика різноманітність взаємного розташування частинок компонентів, а їх співвідношення – величина випадкова.

Конгломерування порошків може здійснюватись термомеханічними, механохімічними, металургійними та іншими способами. Частіше за все змішування здійснюють хімічними та механічними методами.

Хімічний метод змішування полягає в осадженні з розчинів на поверхні частинок основного металу добавки металу у вигляді його солі, та випаровуванні розчинника при одночасному інтенсивному перемішуванні з порошком основного металу [149]. Змішування однорідних компонентів, відмінних за гранулометричним складом і методом отримання, проводиться механічними методами в змішувачах різної конструкції – барабанах, млинах.

Рівномірність механічного змішування визначається наступними чинниками: розмір і форма частинок змішуваних компонентів; густина компонентів; характер середовища змішування; тип устаткування змішувача тощо [149].

Найбільш поширеним є механічне змішування компонентів у кульових млинах, ідентичних застосовуваним при розмілі порошків. Оптимальна швидкість обертання при змішуванні в кульовому обертальному млині становить 20–40% критичної. Кращі результати досягаються при співвідношенні шихти і розмельних тіл (куль) за масою 1:1 [148]. У кульових і вібраційних млинах процес змішування може супроводжуватися одночасним подрібненням компонентів. Завдяки чому досягається інтенсивніше змішування частинок матеріалів [148].

Для змішування порошків часто застосовуються порожнисті барабани змішувачів з ексцентричною віссю обертання (типу "п'яної бочки"). Перемішування шихти досягається шляхом струшування її при обертанні барабана. У тих випадках, коли компоненти не повинні наклепуватися і подрібнюватися в процесі змішування застосовують конусні змішувачі.

Рівномірний розподіл часток порошків в обсязі суміші досягається тим легше і швидше, чим ближче щільності змішуваних компонентів. При великій різниці в щільності настає явище сегрегації, тобто розшарування компонентів, і змішування ускладнюється (розшарування компонентів по щільності може наступити і при тривалому зберіганні приготовленої суміші) [150]. У цьому випадку корисно застосовувати роздільне завантаження компонентів окремими порціями: спочатку більш легкі з частиною якогось більш важкого, а потім всю масу компонентів, що залишилися [150].

У тих випадках, коли змішувані компоненти шихти значно відрізняються за густиною, в шихту вводять машинне мастило в кількості 1–2% або проводять змішування в рідкому середовищі (спирт, бензин, гліцерин). В результаті цього запобігається сегрегація шихти і досягається більш рівномірне змішування компонентів. Але нанодисперсні матеріали, наприклад, оксиди металів, наноглини або вуглецеві нанотрубки мають тенденцію до агломерації, коли домішуються до рідини. Потрібні ефективні засоби деагломерації і диспергування для того, щоб подолати сполучні сили, що діють після змочування порошку [150].

Одним з таких засобів є ультразвукове руйнування структур агломератів у водних і неводних суспензіях, що дозволяє використовувати весь потенціал нанорозмірних матеріалів [151]. Дослідження, проведені при різних дисперсіях агломератів нанодисперсних часток з різним вмістом твердих речовин, продемонстрували значні переваги ультразвуку в порівнянні з іншими технологіями - роторно-статорні змішувачі, поршневі гомогенізатори або методи мокрого розмелювання (наприклад, в кульових або колоїдних млинах) [151].

Для досягнення гомогенної структури матеріалу і високих механічних властивостей необхідно, щоб розподіл компонентів в порошковій шихті був

рівномірним. Оскільки добитися цього для нанодисперсних домішок дуже складно, у роботі [152] було запропоновано три етапи змішування шихти.

На першій стадії графіт з нанодисперсною добавкою змішується в рідкому середовищі (спирт ізопропіловий марки ОСЧ 11-5 ТУ 6-09-712-76) під дією ультразвуку. На другій стадії отримана лігатура змішується із залізним порошком в установці «TURBULA C2.0». Рівномірність розподілу вуглецю в шихті визначалася після її перемішування. Контроль вмісту вуглецю проводили шляхом хімічного аналізу по десяти пробам. Також визначалися технологічні характеристики порошкових сумішей - насипна щільність і плинність [152].

Аналіз отриманих результатів показав, що більш рівномірний розподіл вуглецю виходить при змішуванні за розділеною двоступеневою схемою: ультразвук + «Турбула» і в планетарно відцентровому млині. Встановлено, що підвищення концентрації нанодисперсних добавок збільшує нерівномірність розподілу вуглецю в шихті, зменшує насипну щільність і погіршує плинність. Це можна пояснити тим, що велика кількість нанорозмірних частинок перешкоджає склеюванню частинок залізного порошку [152].

У роботі [153] встановлено, що як метод впливу на властивості спеченої порошкової композиції з добавками нанодисперсних порошків, результативним виявилось застосування механічної активації сумішей в планетарному млині АПФ-3, яке сприяє ущільненню кераміки до 98% в аналогічних умовах випалу.

У дослідженні [79], автори використовували TiO_2 з середнім розміром часток 7 нм, який не міг бути безпосередньо використан для термічного напилення. Для того, щоб підготувати сферичні гранули мікрометрового розміру для термічного напилення, проводилася розпилювальна сушка з використанням вінілового спирту в якості органічного зв'язувача. Для приготування агломерованого наноструктурного композиту ($\text{TiO}_2\text{-Al}$) використовували порошок алюмінію з середнім розмір частинок 6 μm . Таким же шляхом користувалися автори роботи [65] для приготування суміші для напилювання з $\text{ZrO}_2 + 3\text{mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ розміром 30–60 нм та статті [73], де у якості модифікаторів використовували ВНС (вуглецеві наноструктури).

У зв'язку з тим, що теоретичні уявлення про процеси змішування порошкових сумішей з мікро- та нанодисперсних порошків розроблені слабо, умови змішування на практиці підбираються у кожному конкретному випадку дослідним шляхом.

Висновки до розділу 1:

1. Дослідженнями в області газотермічних покриттів вітчизняними та закордонними вченими за останні роки встановлено, що розробка нових порошкових матеріалів, особливо нанодисперсних, є одним з ефективних способів керування структурою, підвищення механічних, фізичних і експлуатаційних властивостей наплавлених і напилених покриттів.

2. Рішення задачі підвищення ефективності технологічного процесу та якості покриття, що наноситься, можливо завдяки удосконаленню існуючих та розробці нових способів управління основними енергетичними параметрами потоків низькотемпературної плазми, або шляхом зміни конструкції плазмотрона.

3. Підвищення фізико-механічних властивостей покриття можна проводити за рахунок модифікації їх структури в нанодисперсному діапазоні. Це відкриває широкий діапазон застосування модифікованих порошків в області створення нових технологій отримання матеріалів з покращеними властивостями.

4. Встановлено, що для модифікування вихідних порошків нанодисперсними компонентами перспективним є використання механохімічної обробки в планетарних млинах.

5. Відсутні дані, що до параметрів режиму напилення та процесу формування покриттів з застосуванням модифікованих порошків.

6. Недостатньо експериментальних даних по дослідженням корозійних та зносостійкостних властивостей, а також формуванню структур плазових модифікованих покриттів, що обмежує їх сферу застосування.

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ, ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИКИ ДЛЯ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для систематизації проведення науково-дослідної роботи була розроблена та побудована загальна структура, де чітко відображаються етапи та методи, за рахунок яких досягались встановлені завдання досліджень (рис. 2.1).



Рис. 2.1. Структура роботи

На першому етапі була встановлена основна мета та наукові завдання дисертаційної роботи. На другому - на основі обзору літературних даних, були вибрані системи покриттів (керамічні, самофлюсівні) та нанодисперсні модифікатори (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2) для поліпшення експлуатаційних властивостей даних плазмових покриттів. Третій етап присвячений процесу модифікації порошків. Для цього використовували механохімічну обробку в планетарному кульовому млині, параметри якої встановлювались дослідним шляхом. Хімічний

та дифрактометричних аналіз отриманих самофлюсівних модифікованих нанодисперсним Al_2O_3 та керамічних модифікованих нанодисперсними TiO_2 та SiO_2 порошків повинен був встановити правильність вибору способу модифікування та його параметрів. Для встановлення раціональних режимних параметрів плазмового напилення, на четвертому етапі, було проведено вирішення рівняння регресії на основі залежності параметрів напилення та міцності зчеплення покриттів з основою, аналіз осцилограм процесу напилення, KBM та ВАХ. На останньому (п'ятому) етапі роботи, на основі мікроструктурного, хімічного та дифрактометричного аналізу було проведено дослідження впливу нанодисперсних порошків на формування плазмових покриттів, а за рахунок проведених експериментів на корозійну стійкість та міцність зчеплення для керамічних і зносостійкість та термічну стабільність для самофлюсівних, був встановлений вплив нанодисперсних модифікаторів на експлуатаційні властивості отриманих покриттів.

2.1 Порошки для плазмового напилення

Вихідними технологічними матеріалами плазмово-дугового напилення є, як однорідні порошки (тугоплавких металів, сплави, оксиди), так і порошки складної структури (механічні суміші, композиційні порошки).

До порошкових металевих матеріалів, використовуваних для напилення захисного плазмового покриття, відносяться порошки кобальтових і нікелевих сплавів, що включають хром, вольфрам і залізо. Вони володіють високою твердістю, яка практично не знижується навіть при високих температурах, зносостійкістю та антикорозійними властивостями. Такі суміші використовують для напилення з добавками бору і кремнію, утворюючи самофлюсуючі сплави, покриття з яких виходять без пор [154].

Для проведення експериментів нами були використані такі порошки, як ПГ-10Н-01 самофлюсівний порошок системи Ni-Cr-B-Si для створення або відновлення зносостійких поверхонь та керамічний порошок оксиду алюмінію, що дозволяє отримувати корозійностійкі покриття. Вибір цих матеріалів у якості

основи, обумовлений відносно низькою вартістю, широким використанням і простою технологією процесу їх отримання.

Самофлюсівні порошки системи Ni-Cr-B-Si - дуже поширені. Кисень, адсорбований на поверхні порошку, зв'язується кремнієм і бором при їх оплавленні, в результаті чого утворюються боросилікатні шлаки, що спливають на поверхню (самофлюсування). Покриття з таких металів характеризуються високою корозійною і ерозійною стійкістю при високих температурах.

За рекомендаціями фірми «МЕТКО» (США) покриття зі сплавів системи Ni-Cr-B-Si, що мають самофлюсівні властивості, застосовують для зміцнення та відновлення деталей в умовах [155]:

1) абразивного зношування при $T \leq 540$ °C – штоки грязьових насосів, штанги для обсадних труб у нафтовій промисловості, тяги нафтових насосів, що з'єднуються, шнеки бетономішалок, сердечники сухих електричних акумуляторів і т. п.;

2) фретинг-корозії при високих температурах 540–840 °C – клапани і клапанні кільця для двигунів внутрішнього згоряння [156], стрижневі паливні елементи, повітряні ущільнення турбін газотурбінних двигунів (ГТД), турбінні демпфери, ущільнювальні кільця й прокладки турбін, лопатки й опори внутрішніх сопел турбіни ГТД і т. п.;

3) тертя-зношування твердими поверхнями при низьких температурах – воріт стану для протягування дроту, гальмові барабани, калібри, розмірні штампи, матриці для екструзії, стрижні, що направляють, хірургічні інструменти, різьбові напрямні, точні штампові та формотворні інструменти, ущільнення насосів і т. п.

До кераміки зазвичай відносять такі сполуки, як оксиди металів, бориди, нітриди, силіциди, карбіди та ін. Кераміка є тугоплавким матеріалом. Найбільш широко використовують для наплення окис алюмінію, двоокис цирконію, карбіди вольфраму, хрому і титану.

Покриття з чистого оксиду алюмінію володіють хорошими теплоізоляційними властивостями, є стійкими при високих температурах та перед впливом агресивних середовищ (табл. 2.1). Висока твердість, низький коефіцієнт

тертя і хімічна стійкість покриттів з окису алюмінію дозволяють застосовувати їх в якості зносостійких матеріалів. То ж завдяки цьому емалеві покриття, отримали широке розповсюдження для захисту поверхонь хімічної, нафтохімічної, фармацевтичної та харчової промисловості [157–159]. Основний недолік - крихкість і низька механічна міцність, особливо при ударних навантаженнях.

Таблиця 2.1

Фізико-механічні властивості і область застосування Al_2O_3

Матеріал	Щільність, 10^3 кг/м^3	Температура плавлення $T_{\text{пл}}, \text{ К}$	Тепло- провідність, $\text{Вт/м}\cdot\text{К}$	Коефіцієнт термічного розширення 10^{-6} 1/К	Призначення покриттів
окис алюмінію	3,96	2303	2,39	8,0	Теплоізоляційне, електроізоляційне, зносостійке, корозійностійке

Останнім часом інтенсифікуються дослідження покриттів, що формуються зі складних сумішей металів, що містять, у тому числі, нанодисперсні порошки. Напилення таких порошкових сумішей призводить до утворення структури з нанорозмірними складовими, які певним чином розподілені в об'ємі, що забезпечує отримання нових властивостей покриттів.

Нанодисперсні порошки - тільки один з багатьох існуючих на сьогоднішній день наноматеріалів. Більшість з них, такі як, наприклад, дендримери, фуллеріни, нанотрубки, нанопрокладки і нанопори, виробляються з обмеженої кількості видів сировини. А нанодисперсні порошки можна виробляти з сотень різних матеріалів.

Всі наноматеріали, які виробляються в даний час, поділяють на чотири групи: оксиди металів, складні оксиди (складаються з двох і більше металів), порошки чистих металів і суміші. Оксиди металів становлять не менше 80% усіх вироблених нанодисперсних порошків. Нанодисперсні порошки чистих металів складають значну і все більше зростаючу частку загального обсягу виробництва. Складні оксиди і суміші є в обмеженій кількості. Однак, очікується, що в довгостроковій перспективі їх використання зросте [160].

На даний час на комерційному ринку найбільш широко представлені нанодисперсні порошки оксидів (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3 , Sb_2O_3), нанодисперсні

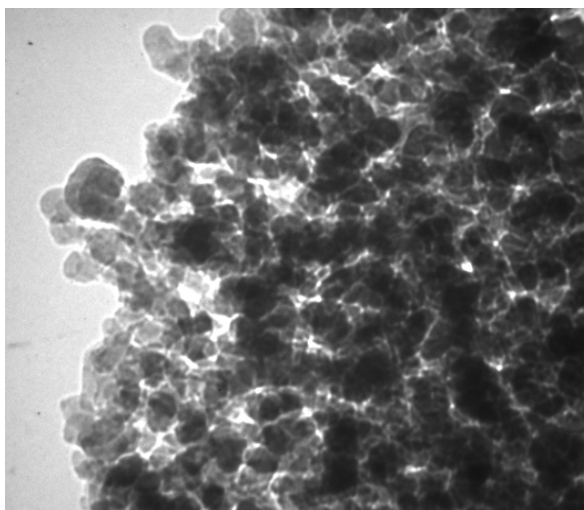
порошки ряду карбідів (WC, TiC, SiC), вуглецеві нановолокна, фулеренові матеріали [160].

За визначенням, наночастинки повинні мати діаметр менше 100 нм. Майже половина нанодисперсних порошків має діаметр менше 30 нм. Дев'ять відсотків порошків, що відносяться до групи «нано», мають діаметр понад 100 нм.

В дослідженнях застосовували нанодисперсні порошки Al_2O_3 (фракцією 21–41 нм) отриманого за кріохімічною технологією, TiO_2 (фракцією 5–40 нм) виробництва американської фірми Nanostructured & Amorphous Materials та як аналог до нього, більш доступний SiO_2 виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу інституту хімії поверхні Національної академії наук України (фракцією 5–40 нм).

Оксид алюмінію. Складаючи приблизно 15% річного обсягу виробництва нанодисперсних порошків в світі, в основному використовується в обробній промисловості як абразив, для струминного очищення, притирання і полірування, особливо в електроніці та оптиці. Крім цього, він використовується й в інших сферах народного господарства: для виробництва багатьох видів кераміки, різних сортів скла, нанесення покриттів для захисту металів від окиснення, дії агресивних середовищ і ерозійного зносу, і т. д. Є одним з перспективних керамічних матеріалів для широкого спектра конструкційних і трибологічних застосувань, завдяки поєднанню високої твердості, термостійкості, хімічної інертності, з одного боку та доступності - з іншого.

Наночастки Al_2O_3 мають сферичну форму. У вигляді порошків вони досить стабільні, у водних розчинах схильні до агрегації. На рис. 2.2 показаний загальний вигляд порошку Al_2O_3 з розміром частинок 50–70 нм, отриманого за кріохімічною технологією, а в таблиці 2.2 – його основні властивості.

Рис. 2.2. Загальний вигляд нанодисперсного порошку Al_2O_3 ($\times 8000$)

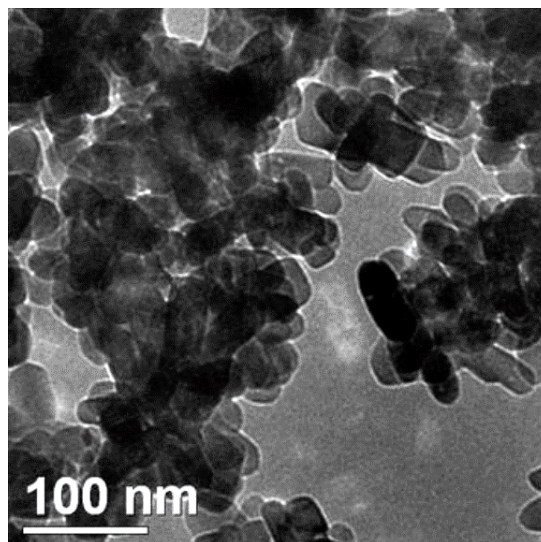
Таблиця 2.2

Властивості порошку Al_2O_3

Середня величина частинок, нм	27–43
Питома площа поверхні, $\text{м}^2/\text{г}$	35
Морфологія частинок	близька до сферичної
Кристаліграфічна структура	ромбоєдрична
Кристалічна модифікація	альфа (містить 5–10% гама)
Вміст елементів, %:	
Al_2O_3	99,5
Fe_2O_3	0,3
MgO	0,001
SiO_2	0,05

Оксид титану. Використовується в основному в обробній промисловості для виробництва фарб, захисних покриттів, абразивів і поліровки. Діоксид титану все більше і більше використовується в галузі екології, наприклад, при очищенні стічних вод та у повітряних фільтрах. Крім того, він застосовується при виробництві будівельних матеріалів, косметики, пластмас, друкарських фарб, скла і дзеркал, а також для знищення боєголовок хімічних ракет. Керамічні покриття, що містять у твердому розчині невелику кількість окису титану, відрізняються більшою пластичністю і стійкістю до удару, гарну зносостійкість та корозійну стійкість.

Зовнішній вигляд частинок TiO_2 показано на рис. 2.3, а основні властивості в таблиці 2.3.

Рис. 2.3. Зовнішній вигляд нанодисперсних частинок TiO_2

Таблиця 2.3

Властивості порошку TiO_2

Середня величина частинок, нм	50
Питома площа поверхні, $\text{м}^2/\text{г}$	20
Морфологія частинок	еліпсоїдна і сферична
Кристалграфічна структура	рутил
Об'ємна вага, $\text{г}/\text{см}^3$	0,4–0,5
Величина рН	5,5–7,0
Вміст елементів, %:	
TiO_2	99,9
K	0,01
Na	0,01
Fe	0,005

Кремнезем, або аеросіл - це нанодисперсний порошок, якого в світі виробляється більше всього. Високодисперсний, високоактивний, аморфний, пірогенний SiO_2 , широко використовується в електроніці і оптиці, в обробній промисловості як абразив, фарба і пластичний наповнювач, покриття і ґрунтовка для будівельних матеріалів, а також як водовідштовхувальний засіб.

Аеросіл являє собою дуже чистий аморфний непористий SiO_2 з розміром частинок від 5 до 40 нм. Це надзвичайно легкий білий порошок, який в тонкому шарі здається напівпрозорим, голубуватим. Частинки аеросілу утворюють фізично пухкі агрегати, тому його об'єм фактично на 98% заповнений повітрям: якщо дійсна густина SiO_2 становить $2,2 \text{ г}/\text{см}^3$, то уявна - 40–60 г/л [161]. Зовнішній вигляд частинок аеросилу показаний на рис. 2.4.

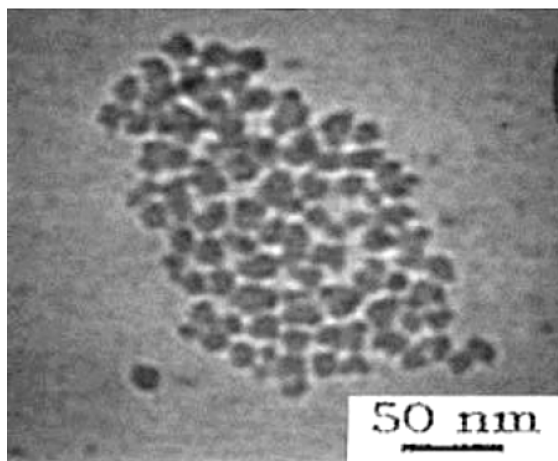


Рис. 2.4. Зовнішній вигляд нанодисперсних частинок SiO_2

Такий стан аеросилів, а саме, висока дисперсність та наявність гідроксильних груп, забезпечує високу їх активність у суміші з іншими елементами порошку, при цьому реалізується як дисперсійна, так і хімічна взаємодія [31].

Нанодисперсні оксиди, що напилюються, перебуваючи в активованому стані, легко приєднуються до інших елементів (Ni, Cr, Al та ін.) в суміші порошків, внаслідок значної вільної поверхневої енергії в частинках, утворюючи тим самим фізичні зв'язки між окремими компонентами покриття [162].

2.2 Обладнання для приготування модифікованих порошків

Важливою технологічною операцією є приготування модифікованих нанодисперсними оксидами порошків для напилювання. Після зважування навески, суміші з додаванням нанодисперсних порошків піддавались механохімічній обробці у планетарному відцентровому млині марки XQM-2, загальний вид якого наведено на рис. 2.5.

Планетарний кульовий млин XQM-2 призначений для перемішування, гомогенізації, подрібнення, механічного легування, руйнування клітин, високотехнологічного виробництва матеріалів невеликого обсягу і навіть колоїдного подрібнення. Є ідеальним як сухим, так і вологим, розмельними інструментом для досліджень зразків, з високою ефективністю і низьким рівнем шуму.



Рис. 2.5. Загальний вигляд планетарного кульового млину XQM-2

Даний кульовий млин успішно використовується практично у всіх промислових і наукових організаціях. Основні області застосування: сільське господарство, біологія та біотехнологія, виробництво кераміки і скла, виробництво хімікатів та будівельних матеріалів, екологічні дослідження, медицина, мінералогія, металургія.

Принцип роботи полягає в обертанні чотирьох барабанів відносно центральної осі і навколо власної осі, в протилежну сторону обертання ротора млина. Барабани планетарного млина обертаються навколо власних осей і навколо осі "переносного обертання", а розмельні кулі в стаканах піддаються накладеним обертальним рухам, так званій силі Коріоліса. При збільшенні швидкості подрібнення в розмельних барабанах збільшується відцентрова сила. Це досягається завдяки використанню спеціального планетарного редуктора, що забезпечує барабанам це специфічне обертання. Така схема дозволяє створювати перевантаження в десятки G, багаторазово збільшуючи ефективність подрібнювального устаткування і знижуючи енерговитрати на процес помолу [31]. Також можливе використання вакуумних склянок, які дозволяють молоти зразки у вакуумному середовищі. Технічні характеристики планетарного кульового млина приведені в табл. 2.4.

Технічні характеристики планетарного кульового млина XQM - 2

Подрібнюючі ємності	4
Загальний об'єм, л	2
Розміри завантажуючого матеріалу, мм	
Крихкий, не більше	10
Інші, не більше	3
Мінімальний розмір	
Часток після подрібнення, мкм	0,1
Швидкість обертання, об/хв	70–700
Потужність, Вт	750 Вт
Вага, кг	21

Процес модифікування мікропорошку системи Ni-Cr-B-Si нанодисперсним порошком Al_2O_3 та керамічного порошку оксиду алюмінію нанодисперсним SiO_2 , TiO_2 проводилось в ємкостях з додатковим вакуумуванням. Нанодисперсні частинки в умовах вакууму та механохімічної обробки переходять в активований стан і приєднуються до частинок інших елементів, утворюючи фізичні зв'язки між компонентами, що дозволяє під час подальшого плазмового напилення переносити їх в покриття.

Для підвищення подрібнюючої ефективності в ємність завантажували кулі різного розміру, кількість яких повинна становити 50 % від об'єму суміші: кулі \varnothing 12 мм – 40 шт., кулі \varnothing 10 мм – 50 шт., кулі \varnothing 8 – мм 60 шт. Експериментально встановлено, що за частотою обертання ємностей 120–125 об/хв на протязі 6–8 хв, відбувається формування керамічного модифікованого порошку з необхідним гранулометричним складом (табл. 2.5).

Вплив ударної взаємодії в середовищі вакууму на частинки порошків неоднозначний, але в кожному конкретному випадку супроводжується ефектами, що виявляють позитивний вплив на формування напиленого покриття. У процесі ударної взаємодії відбувається відновлення оксидів і утворюються ювенільні поверхні частинок. Поверхневі шари таких частинок переходять у більш високий енергетичний стан за рахунок мікропластичної деформації, змінюється їх дислокаційна структура й напружений стан. Внаслідок цього активуються процеси взаємодії компонентів суміші один з одним, у локальних мікронах на

поверхні частинок можливе протікання дифузійних процесів та утворення нових хімічних сполук [31].

Таблиця 2.5

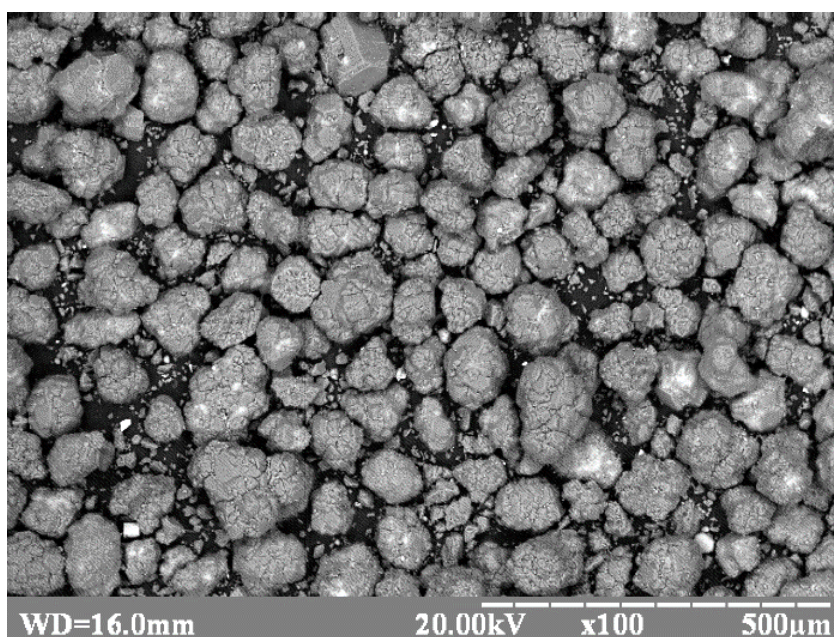
Параметри процесу модифікації

Подрібнюючі ємності,	2
загальний об'єм, л	1
Розміри подрібнюючих куль, мм	
Ø 12	40 шт.
Ø 10	50 шт.
Ø 8	60 шт.
Мінімальний розмір часток	
після перемішування, мкм	40
Швидкість обертання, об/хв	120–125
Час перемішування, хв	6–8

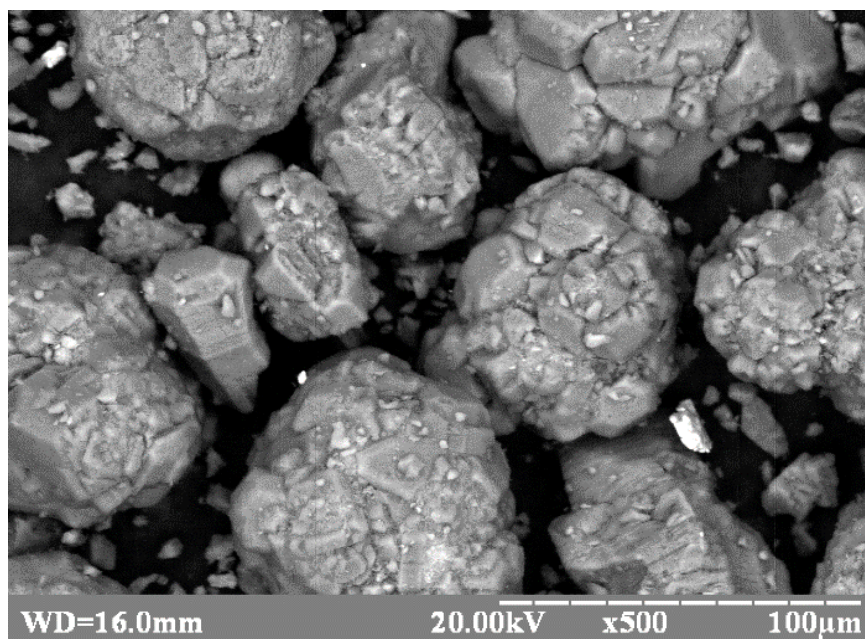
Нанодисперсні механоактивовані керамічні частинки рівномірно гомогенізуються по всьому об'єму порошкової суміші, в результаті чого металева матриця зміцнена на структурному рівні.

2.3 Морфологія керамічних та самофлюсівних модифікованих порошків

Для оцінки якості проведеного етапу модифікування мікропорошків нанодисперсними частками проведений морфологічний та хімічний аналіз складу модифікованих керамічних порошків, які представлені на рис. 2.6, 2.7 та у табл. 2.6, 2.7.



а)



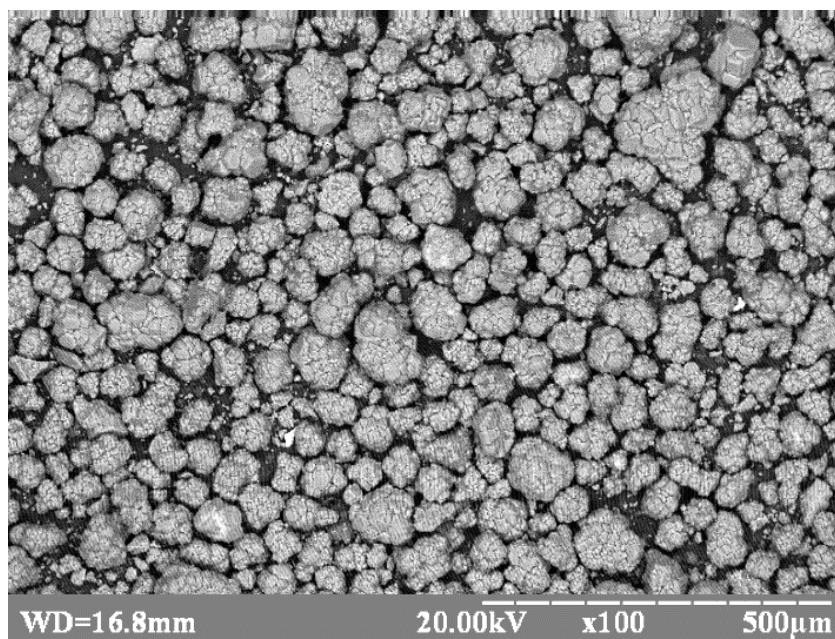
б)

Рис. 2.6. Морфологія частинок $\text{Al}_2\text{O}_3+1,5\%\text{TiO}_2$ (а – $\times 100$, б – $\times 1000$)

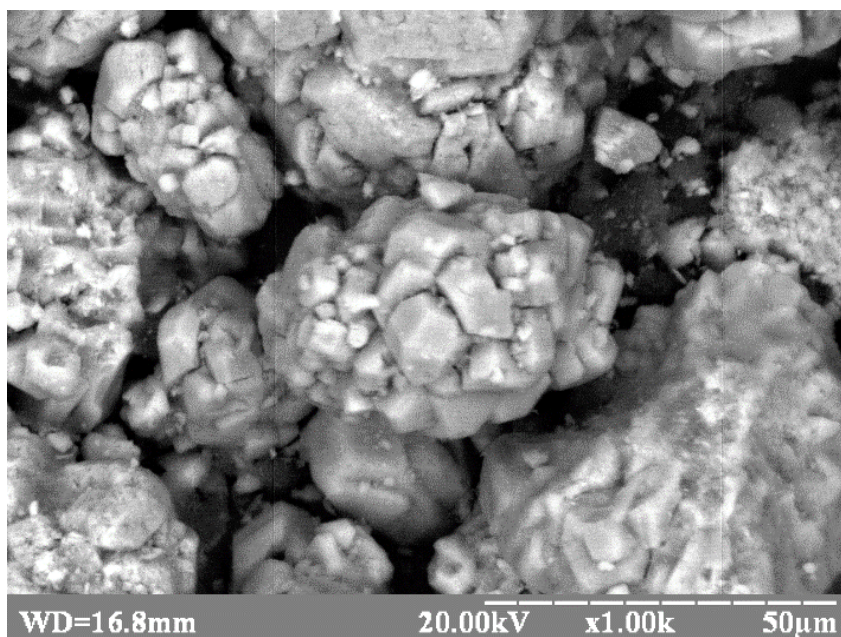
Таблиця 2.6

Загальний хімічний аналіз модифікованого порошку $\text{Al}_2\text{O}_3+1,5\%\text{TiO}_2$

Елементи	Кількість, об. %
Al	98,18
Ti	1,82



а)



б)

Рис. 2.7. Морфологія частинок $\text{Al}_2\text{O}_3+1,5\%\text{SiO}_2$ (а – $\times 100$, б – $\times 1000$)

Таблиця 2.7

Загальний хімічний аналіз модифікованого порошку $\text{Al}_2\text{O}_3+1,5\%\text{SiO}_2$

Елементи	Кількість, об. %
Al	98,21
Si	1,79

Після проведення механохімічної обробки на поверхні керамічних частинок алюмінія крупної фракції, спостерігаються налипання нанодисперсних частинок SiO_2 та TiO_2 , що збільшують питому поверхню отриманих модифікованих порошків. Нанодисперсні частинки рівномірно розподілені по об'єму вихідного порошку. Агломерування нанодисперсних частинок не спостерігається, що сприяє гомогенному розподілу частинок різного розміру. В модифікованому порошку преобладає еліпсоїдна неправильна форма частинок без гострих кутів.

Хімічний аналіз отриманих модифікованих порошків дозволяє зробити висновок, що процес модифікації шляхом механохімічної обробки не вносить додаткових домішок у склад, зберігаючи достатню чистоту вихідних компонентів.

Додатковим доказом присутності введених нанодисперсних елементів до складу вихідних порошків є дифрактограми, наведені на рис. 2.8, 2.9.

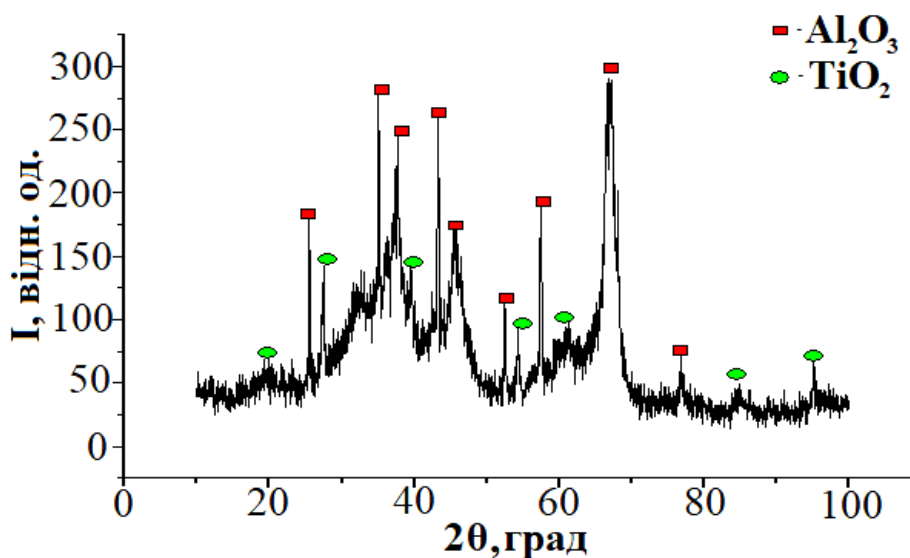


Рис. 2.8 Дифрактометричний аналіз порошку оксиду алюмінію модифікованого нанодисперсним TiO_2

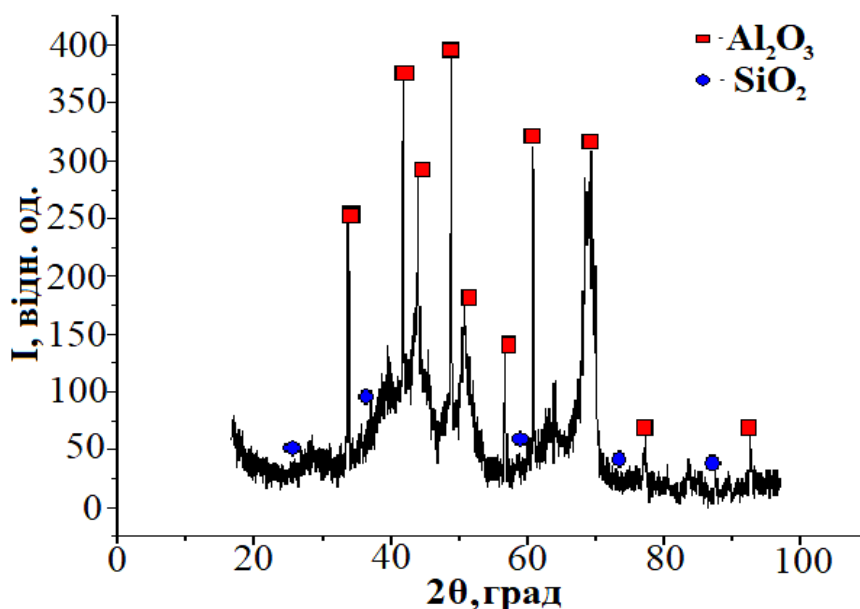
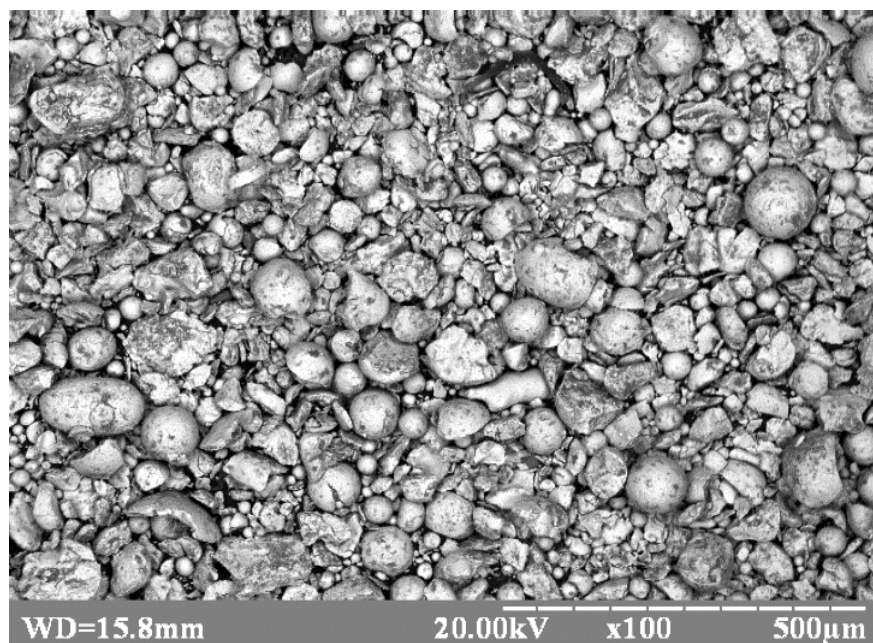


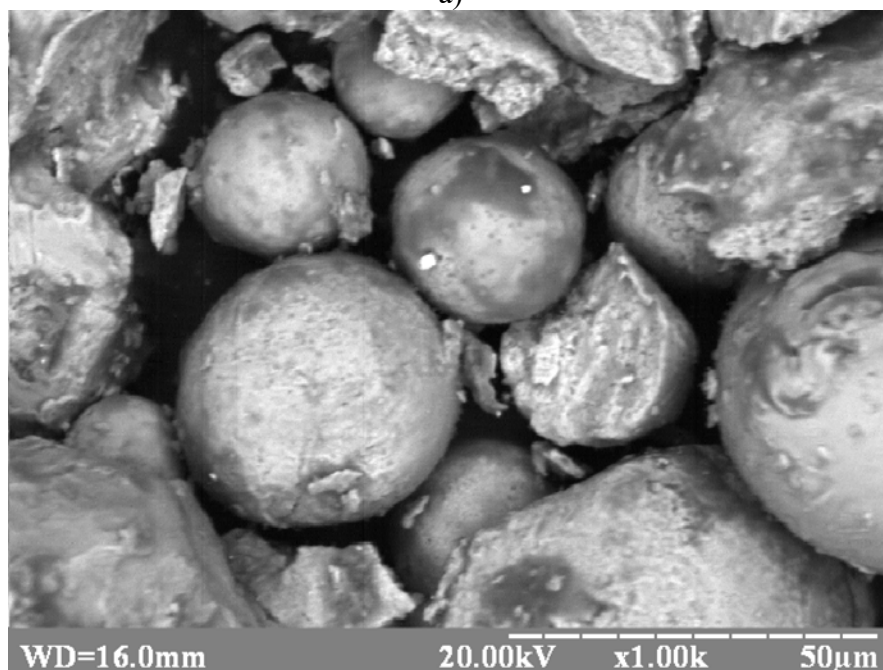
Рис. 2.9. Дифрактометричний аналіз порошку оксиду алюмінію модифікованого нанодисперсним SiO_2

Так, у порошках на дифрактограмах спостерігається присутність піків введених нанодисперсних елементів, а саме на дифрактограмах рис. 2.8, 2.9 присутня велика кількість піків з'єднань Ti та Si, відповідно.

Для оцінки якості проведеного етапу модифікування мікропорошків нанодисперсними, проведений морфологічний та хімічний аналіз складу модифікованих самофлюсівних порошків системи Ni-Cr-B-Si (ПГ-10Н-01), які представлені на рис. 2.10, та у табл. 2.8.



а)



б)

Рис. 2.10. Морфологія частинок Ni-Cr-B-Si+5% Al₂O₃ (а – x100, б – x1000)

Таблиця 2.8

Загальний хімічний аналіз модифікованого порошку Ni-Cr-B-Si+5% Al₂O₃

Елементи	Ni	Cr	Fe	Al	Si
Кількість, об.%	64,55	19,25	18,64	5,88	1,69

Після проведення механохімічної обробки на поверхні частинок крупної фракції, спостерігаються налипання нанодисперсних частинок Al₂O₃, що збільшує питому поверхню отриманих модифікованих порошків. Нанодисперсний Al₂O₃ рівномірно розподілений по об'єму вихідного порошку. Агломерування

нанодисперсних частинок не спостерігається, сприяючи тим самим гомогенному розподілу частинок різного розміру. В модифікованому порошку преобладає сферична та подрібнена неправильна форма частинок.

Хімічний аналіз отриманих модифікованих порошків дозволяє зробити висновок, що процес модифікації шляхом механохімічної обробки не вносить додаткових домішок у склад, зберігаючи достатню чистоту вихідних компонентів.

Додатковим доказом присутності введених нанодисперсних елементів до складу вихідних порошків є дифрактограми, наведені на рис. 2.11.

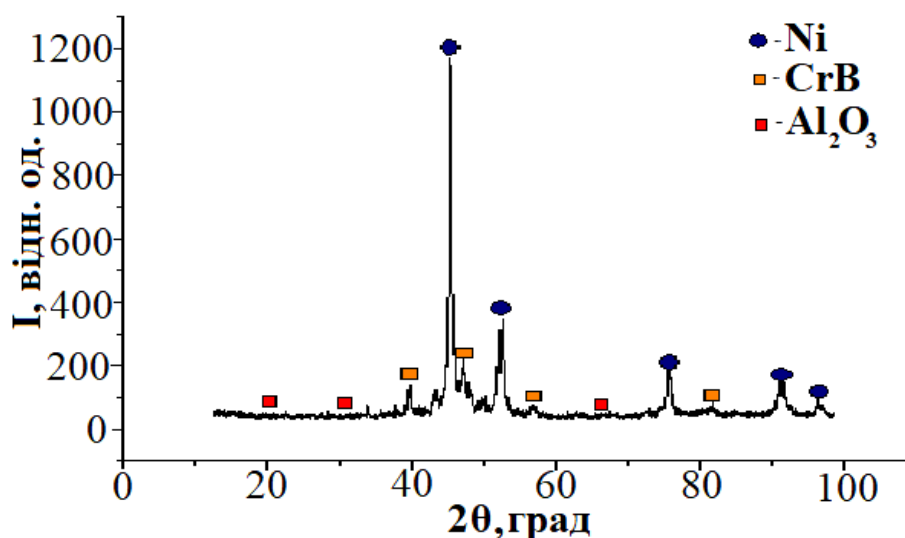


Рис. 2.11. Дифрактометричний аналіз порошку Ni-Cr-B-Si модифікованого нанодисперсним Al_2O_3

Наявність на дифрактограмах (рис. 2.11) алюмінію лише у фоновому вигляді пояснюється використанням у якості модифікатора аморфного Al_2O_3 , кристалічні ґратки якого майже не помітні для рентгенівського променя дифрактометра.

2.4 Обладнання для плазмового напилення

У сучасній практиці плазмово-порошкового напилення покриттів широке поширення отримали турбулентні плазмотрони, які з певних причин не задовольняють вимогам напилення нанодисперсних порошків. До числа таких причин можна віднести інтенсивне перемішування плазмового струменя з навколишньою атмосферою, пульсації в результаті шунтування дуги, а так само значні градієнти швидкості і температури в поперечному перерізі двофазного

плазмового потоку. Це призводить до фракціонування напилюваної порошкової суміші за швидкостями і температурам, що особливо позначається при напиленні одночасно мікро- та нанодисперсних частинок.

Вказаних недоліків позбавлені плазмотрони з генерацією ламінарного плазмового струменя, які відрізняються високою стабільністю роботи, збереженням заданого складу плазми і наявністю локальної термодинамічної рівноваги [163–166]. Потужність ламінарних плазмотронів може коливатися в широких межах, від кіловата у разі використання мікроплазмового напилення, яке розроблено в ІЕЗ ім. Є.О. Патона (патент України № 1848) [164], до декількох десятків кіловат на установці для плазмового напилення «Київ-7». Проте й вони не виключають пульсацій при шунтуванні дуги, що позначається на стабільності процесу напилення взагалом, яке дуже важливе при перенесенні в покриття саме модифікованих порошків.

Тому, при виборі плазмотрона, прагнули отримати струмінь плазми, який має досить високі повну і питому ентальпії при порівняно невеликому струмі дуги - до 100 А і малій витраті газу $\sim 0,30$ м³/год, що полегшує використання плазмотрона в звичайних заводських умовах і дослідницьких лабораторіях. Був вибраний варіант плазмотрону (патент України №104371) [167], особливістю конструкції якого, є виносний анод, що забезпечує можливість введення порошку в область дугового проміжку перед анодною плямою, внаслідок чого виключається напилення порошку на торець сопла і на поверхню анода. Для стабілізації процесу горіння плазмового потоку в конструкції плазмотрону з частково винесеною дугою, передбачена магнітна система. Величину змінного струму соленоїда змінювали від 0 до 7 А, а положення соленоїда відносно сопла плазмотрона від 4 до 12 мм.

Плазмотрон має ізолювальний корпус, який включає катодний вузол 3, вузол подачі порошку 4, анодний вузол 5, який розташований в нижній частині та магнітну систему 1 (рис. 2.12).

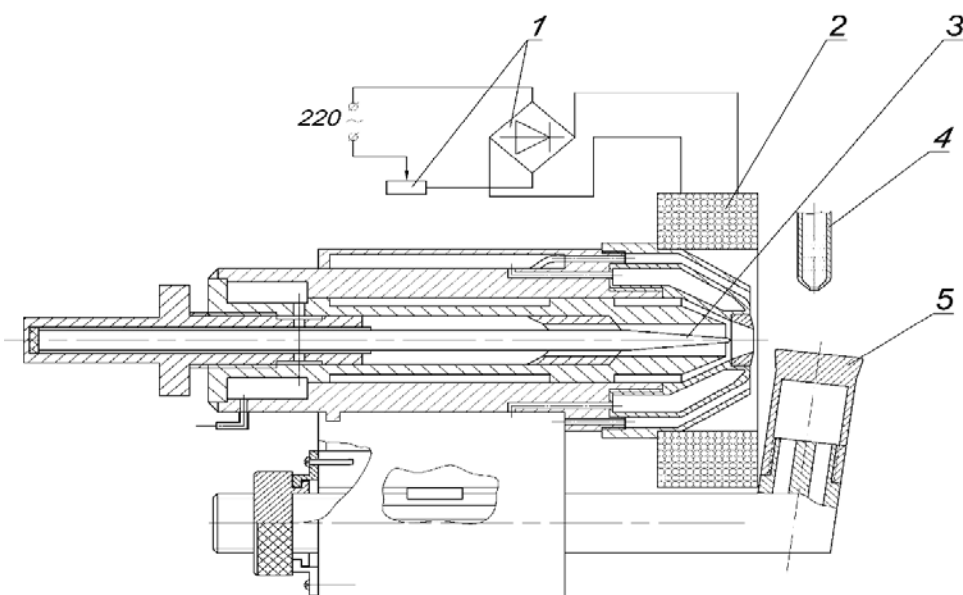


Рис. 2.12. Схема плазмотрону з виносним анодом та керуючою магнітною системою

Катодний вузол 3 складається з корпусу, який містить співвісно встановлений електрод та цангу. Катодний вузол з'єднаний різьбовим з'єднанням з сопловим вузлом, який містить водопідвідний корпус, змінне плазмоутворююче сопло і сопло захисного газу. В корпусі здійснюється переміщення електроду вздовж осі плазмотрону, при цьому змінюється відстань від кінця електроду до зрізу змінного плазмоутворюючого сопла. У нижній частині ізолювального корпусу розташований анодний вузол, що містить співвісно встановлені корпус анода, притискну гайку, змінний анод 5, нарізну гайку, для переміщення виносного аноду вздовж осі катода і фіксуючий штифт. Керуюча магнітна система являє собою електромагнітний соленоїд 2 (рис. 2.13) та систему управління 1. Соленоїд складається з текстолитового сердешника внутрішнім діаметром 45 мм, зовнішнім – 75 мм та шириною 28 мм, на який у 6 слоїв по 18–23 вітки у кожному, накладається мідна проволока діаметром 1,5 мм. При цьому соленоїд нерухомо зафіксований відносно соплової частини плазмотрона таким чином, щоб кінцева частина стовпа дуги і її приелектродна ділянка розміщувались між полюсами електромагнітного соленоїда.

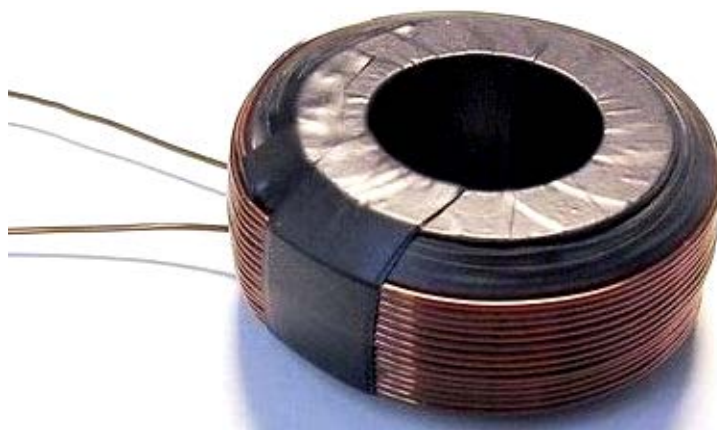


Рис. 2.13. Електромагнітний соленоїд

Конструкція і параметри роботи плазмотрона забезпечують формування протяжного ламінарного плазмового струменя з малим кутом розкриття $2\text{--}6^\circ$, замість $10\text{--}18^\circ$ для турбулентного, низьку теплову потужність струменя, що дозволяє зменшити нагрів основи, а це в свою чергу, забезпечує можливість нанесення покриттів на вироби малих розмірів і з тонкими стінками без зайвого локального перегрівання і викривлення виробу.

Струмінь аргонної плазми витікає в атмосферу повітря і має ламінарний характер внаслідок чого можливо лише дифузійне змішування повітря з аргонном. Для зменшення дифузійного змішування повітря з аргонною плазмою здійснюється додаткове кільцеве обдування струменя плазми супутнім потоком аргону. З цією метою встановлювалося додаткове сопло, і подавався аргон з витратою близько $0,03 \text{ м}^3/\text{год}$, при якій довжина яскравої частини і ділянки ламінарного плазмового струменя максимальні. Струмінь плазми при цьому має строгу обертальну симетрію стабільну в часі [166, 122]. Схема і загальний вигляд процесу плазово-дугового напилення ламінарним струменем, що генерується плазмотроном з виносним анодом, показаний на рис. 2.14, а технічні характеристики плазмотрону наведені у табл. 2.9.

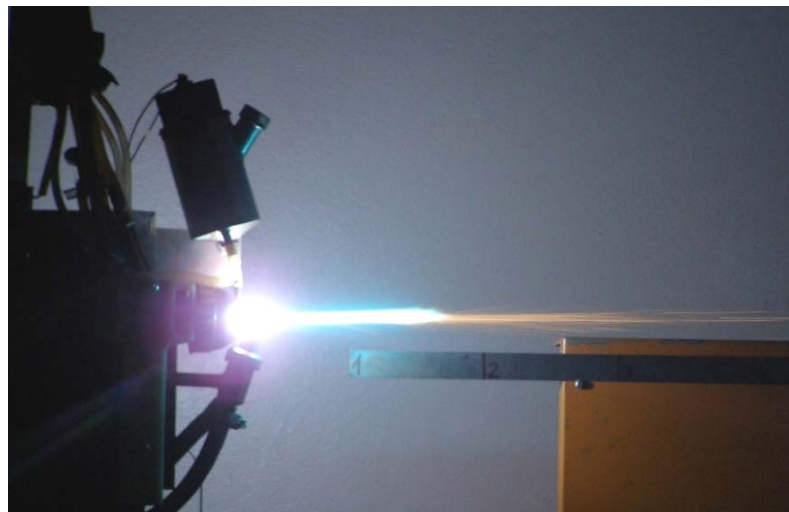
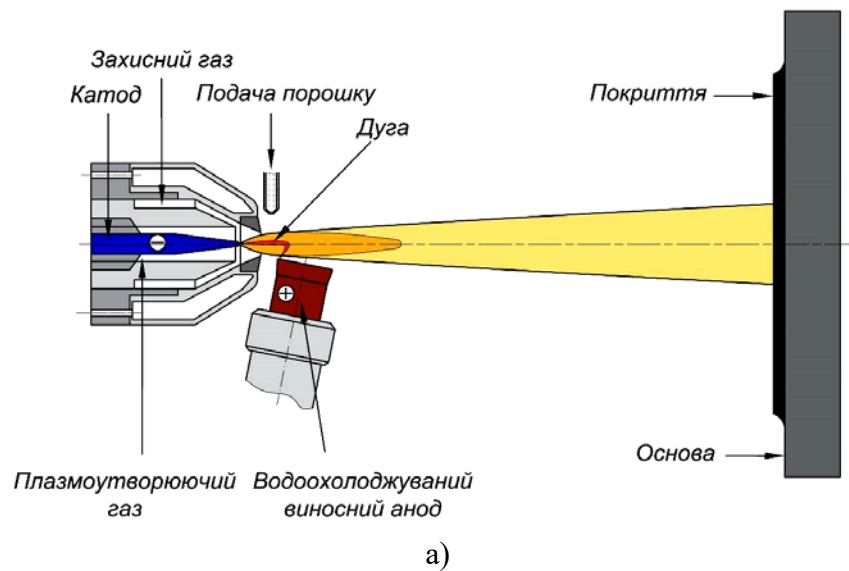


Рис. 2.14. Схема (а) і загальний вигляд (б) плазмово-дугового напилення ламінарним струменем

Таблиця 2.9

Технічні характеристики плазмотрону

Робочий газ	аргон
Робочий струм плазмотрона, А	40–100
Робоча напруга, В	30–50
Витрата плазмоутворюючого газу, м³/год	0,12–0,3
Витрата захисного газу, м³/год	0,06–0,3
Продуктивність, кг/ч	0,5–4
Коефіцієнт використання матеріалу	0,6–0,8

Плазмотрон оснащений легкозмінним плазмoфoрмувальним соплом. Охолодження всіх гріючихся частин плазмотрона здійснюється проточною водою з блоку автономного охолодження [122].

Установка для плазово-порошкового напилення УПНС-304 включає в себе джерело живлення БП-302, блок управління витратами газу, блок автономного охолодження, плазмотрон і пристрій для подачі порошку - дозатор. Установка призначена для нанесення зносостійких, корозійностійких, теплозахисних, декоративних та інших видів покриттів, що застосовуються в різноманітних галузях техніки. Технічні характеристики установки наведені в табл. 2.10.

Таблиця 2.10

Технічні характеристики автоматизованої установки для плазового напилення

Живлення установки, В	3х380, 50 Гц
Регульована сила струму, А	30...300
Плазмоутворюючий і захисний газ	аргон
Загальна витрата газу, л/хв	<15
Витрати води для охолодження, л/хв	4–6
Габаритні розміри, мм	500х400х1400

У якості плазмоутворюючого і захисного газу використовувався аргон вищого або першого сорту за ГОСТ 10157-79. Змінити температуру і тепловміст плазового потоку можна регулюючи витрату плазмоутворюючого газу, силу струму електричної дуги, а також вибираючи відповідну довжину дугового проміжку між анодом і катодом, змінюючи таким чином напругу на дузі.

Неодмінною умовою одержання міцного з'єднання покриття з основою є необхідність активації і формування шорсткості напилюваної поверхні. Універсальним способом серед поширених методів активації поверхні є струменево – абразивна обробка матеріалу основи [122]. Як абразив рекомендується використання шліфзернистого корунду марки 13А зернистістю 80П за ДСТ 3647-80, тому як твердість покриття більше HRC 40.

Для струменево – абразивної обробки використовується ежекційний пістолет CLEMCO Power Injection Gun, який підключається до компресора FINI PARTNER 25. Через потребу активувати поверхню основного металу і покриття, виберемо такі параметри, які були б рекомендовані і для сталі і для керамічного покриття. Параметри режиму обробки наведені в табл. 2.11.

Таблиця 2.11

Рекомендовані режими струменево – абразивної обробки

Фракція абразиву, мм	Вид абразиву	Тиск стиснутого повітря, МПа	Відстань від сопла до поверхні, мм	Кут падіння струменя на поверхню, град.	Лінійна швидкість переміщення пістолета, мм/хв.
0,1–0,15	електрокорунд	0,4	100	60–90	50–400

Після абразивно – струменевої обробки деталі потрібно очистити від залишків абразиву. Для цього достатньо буде обдути її чистим повітрям. Це можливо зробити за допомогою компресора.

Слід зазначити, що попередній підігрів основи при плазмовому напиленні покращує контакт між її поверхнею і частинкою, яка розтікається та одночасно твердіє, що при достатньо помірних підігрівах основи сприяє більш стабільному формуванню сплетів, близьких до диску [122].

2.5 Методики дослідження властивостей покриттів

Методика випробування на зношування

Створення зносостійких покриттів з високими фізико-механічними характеристиками, здатними витримувати дію високих навантажень, температур і агресивних середовищ, є однією з важливих проблем енергетичного машинобудування, нафтопереробної та хімічної промисловості. Саме тому, дослідженню ерозійних властивостей газотермічних покриттів на самофлюсівній основі присвячено багато робіт [168–175].

Підвищення надійності і довговічності деталей обумовлене не лише технологіями, але і досконалістю методик, використовуваних для вивчення властивостей покриттів. Вибір методики зношування та обладнання для нього виконували в залежності від складу напилюваних матеріалів та можливості їх проведення. Випробовування на зносостійкість плазмових покриття на основі самофлюсівного порошку системи Ni-Cr-B-Si (ПГ-10Н-01) модифікованого нанодисперсним Al_2O_3 , проводилось на машині тертя СМЦ-2 (рис. 2.15).



Рис. 2.15. Машина тертя СМЦ-2

Машина СМЦ-2 працює в умовах сухого тертя покриття по металу та призначена для випробування матеріалів на знос і визначення їх фрикційних властивостей в умовах тертя ковзання і тертя кочення при нормальних температурах для модельних трибосистем диск-диск, зразок-контртіло, втулка-вал. Машина тертя укомплектована пристосуванням для градуювання його силових систем. Для проведення випробувань в рідких середовищах передбачено використання спеціальних камер. Технічні характеристики машини тертя СМЦ-2 приведено в табл. 2.12.

Таблиця 2.12

Технічні характеристики СМЦ-2

Найменування параметра	Норма
Частота обертання валу контртіла, об/хв	300, 500, 1000
Коефіцієнт проковзування круглих зразків з однаковими діаметрами, %	0, 10, 15, 20
Максимальний момент тертя, Н·м	15
Діапазон зміни моменту тертя, Н·м	1,5...15
Діапазон вимірювання навантаження, Н	
- диск-диск, зразок-контртіло;	200–2000
- вал-втулка	500–5000
Потужність, кВА	2,2
Межа допустимої похибки коефіцієнта проковзування	±5%
Межа допустимої похибки числа обертів контртіла	±10%

В роботі нами використовувалась кінематична схема пари тертя «зразок-контртіло», яка представлена на рис. 2.16. Зразок з покриттям нерухомо закріплювався на консольній балці в каретці з зажимами, один кінець якої закріплювався на машині тертя, а на інший навішувались ваги. Таким чином навантаження на зразок становило $P = 55$ кН, швидкість тертя $V = 0,8$ м/с. Часова база випробувань на тертя складала 30 хв, загальний час випробувань склав 2 години.

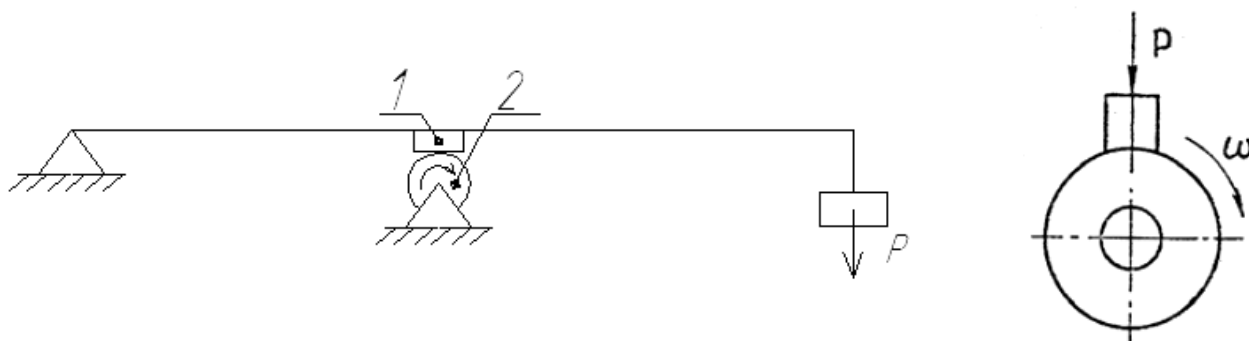


Рис. 2.16. Кінематична схема пари тертя: 1-зразок, 2-контртіло, P-навантаження

В якості контртіла застосовували загартований сталевий диск виконаний із сталі У8 твердістю 47 HRC. Зовнішній діаметр диска $D = 40$ мм, внутрішній діаметр (посадочний отвір) $d = 16$ мм, ширина $b = 10$ мм (рис. 2.17). Биття зовнішньої поверхні щодо осі і торцеве биття повинне не перевищувати 0,01 мм.

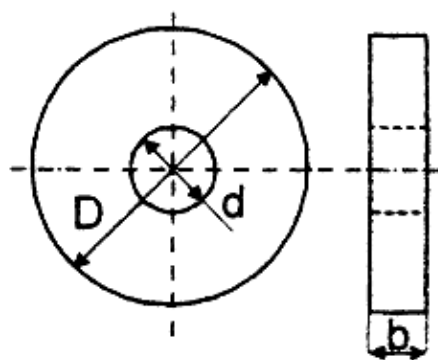


Рис. 2.17. Контртіло для випробування на знос

Всі зразки для проведення експериментів на зносостійкість виготовляли з листового прокату марки Сталь 3, розміри зразків 20x10x5мм. Вирізку по заданих розмірах виконували на фрезерному верстаті, а підготовку поверхні до експерименту, на шліфувальному верстаті. Знос визначався по втраті маси зразка. Для цього зразки зважували до і після випробувань на лабораторних терезах ВЛР-200, з точністю $\pm 0,001$ г.

Методика визначення мікротвердості плазмових покриттів

Основне призначення методу - дослідження твердості мікрооб'ємів поверхні зразка (окремих частинок і структурних складових). Вимірювання мікротвердості проводили на мікротвердомірі ПМТ-3. Як індентор використовують чотиригранну піраміду з квадратною основою. Кут загострення піраміди становить 136°. Зразками для вимірювань служать металографічні шліфи.

Статичне навантаження, яке становило 0,98 Н (100 гр) для самофлюсівних покриттів та 1,96 Н (200 гр) для керамічних, прикладали до піраміди, яка втискувалася у поверхню зразка, що досліджувався. Тривалість дії навантаження становила 3–15 с. Відбитки робили вибірково на більш однорідних ділянках поверхні, загальна кількість на кожному зразку складала 6–8 точок. Після зняття навантаження вимірювали параметри відбитка, який залишився, і розраховували мікротвердість матеріалу за допомогою таблиць за ГОСТом 2999-75 або за формулою:

$$H = 1,854 P / d^2 \quad (2.1)$$

де P - нормальне навантаження, яке прикладено до алмазного індентора;

d - середнє арифметичне довжин обох діагоналей відбитка.

Методика випробувань покриттів на міцність зчеплення з основою

Однією з найважливіших характеристик захисних покриттів є міцність їх з'єднання з основою. Відносно невисока адгезійна міцність плазмових покриттів стримує їх широке використання в промислових технологіях відновлення і зміцнення поверхні різних виробів. Особливо гостро ця проблема стосується нанесення керамічних покриттів, оскільки внаслідок різниці коефіцієнтів термічного розширення кераміки і підкладки виникає втомне розтріскування покриття.

Існуючі способи контролю міцності зчеплення покриттів, що застосовуються в промисловості, такі як крацювання, вигин, розтягування, нанесення сітки подряпин не дають кількісних значень величини міцності зчеплення. Для кількісного визначення використовують метод прямого відриву

покриття від підкладки [176, 177], або зсуву щодо останньої [178] за методикою у відповідності зі стандартом ASTM C 633.

Дані методи випробувань полягають у вимірі міцності зчеплення покриття до основи, через відрив контрзразка, приклеєного до зовнішньої поверхні покриття. Перевагами цього способу є відносно низька трудомісткість виготовлення зразків і невелика витрата матеріалів.

Виготовляли зразки з одного прутка сталі на токарному верстаті. Потім заготовки піддавалися шліфуванню для усунення деформацій отриманих при різанні металу. Поверхні зразків із сталі Ст 3 перед напиленням для поліпшення адгезійної міцності піддавали піскоструминній обробці корундовим порошком фракцією 0,1–0,15 мм впродовж 2 хвилин. Покриття наноситься на торцеву поверхню циліндричного сталевго зразка довжиною 30 мм з діаметром 25 мм, а до нього приклеюється аналогічний контрзразок без покриття (рис. 2.18). Товщина покриття складала 200–250 мкм. Для склеювання зразків використовували епоксидний клей ЕД-20. При нагріванні до 100°C твердіння відбувалося протягом 5–6 годин.

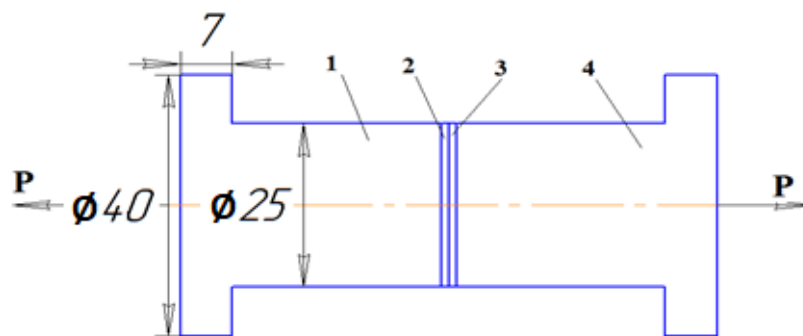


Рис. 2.18. Зразок для визначення міцності зчеплення покриття з основою на відрив:

1 - зразок; 2 - напилене покриття; 3 - шар клею; 4 - контрзразок

Після затвердіння склеєні зразки фіксують у спеціальному пристосуванні, що дозволяє уникнути ексцентричного навантаження і згинального моменту в процесі розтягування. Цим досягається більш однорідний напружено-деформований стан матеріалів у зоні контакту покриття з основою в процесі розтягування і спрощується установка зразків при випробуваннях. Пристосування зі зразками закріплювали на розривній випробувальній машині FM-1000

(максимальне навантаження 10 кН), після чого прикладали навантаження. Випробування зразків проводили при однаковій швидкості навантаження 5 мм/хв.

Далі, ми вимірювали силу, яку треба прикласти для розірвання деталі та врахували напругу. Для цього використовували наступні формули:

$$P = \frac{F \cdot g}{S_{\text{кола}}} = \frac{F \cdot g}{\pi \cdot R^2}, \quad (2.2)$$

F – сила навантаження, (дН);

P – напруги (тиск), одиниця виміру Паскаль (Па);

g – прискорення вільного падіння;

$S_{\text{кола}}$ – площа кола,

$$S = \pi \cdot R^2 \text{ або } S = \pi \cdot \frac{d^2}{4}, \quad (2.3)$$

де, R – радіус кола;

d – діаметр кола.

$$S = \pi R_2^2 - \pi R_1^2 \quad (2.4)$$

де, R_1 – радіус деталі;

R_2 – радіус покриття, $R_2 = R_1 + 100$ мкм

$$S = a \cdot b \quad (2.5)$$

де, a – довжина деталі;

b – ширина деталі.

Додатково були проведені випробування для визначення міцності зчеплення покриттів з основою на зсув (ISO 45-79). Зразок для випробувань приведено на рис. 2.19.

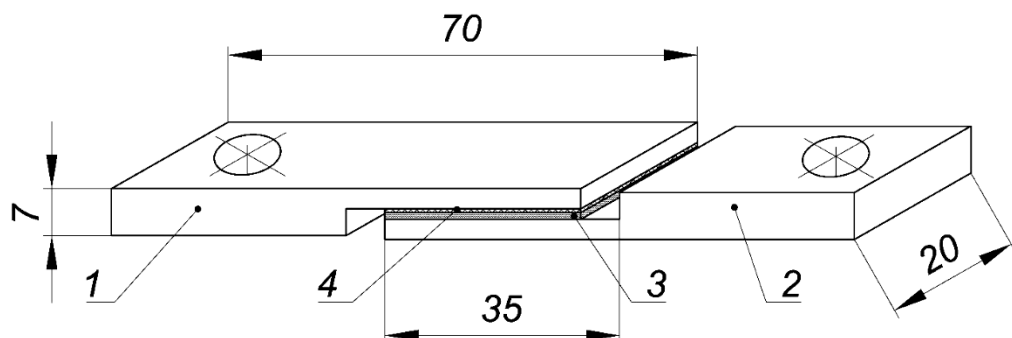


Рис. 2.19. Зразок для визначення міцності зчеплення покриття з основою на зсув:

1 – контрзразок; 2 – зразок; 3 – напилене покриття; 4 – шар клею

Методика дослідження корозійної стійкості плазмових покриттів

Проблемам плазмового напилення корозійностійких покриттів присвячено багато робіт, що базуються на використанні композиційних керамічних, металокерамічних та інших порошків [179–192]. В роботі [179] досліджувалися структура і корозійні властивості плазмових композиційних керамічних покриттів на основі оксидів Al_2O_3 , $\text{CrO}_2\text{-TiO}_2$ і $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ в 0,5 М розчині H_2SO_4 при 25 °С. Найкращу корозійну стійкість проявляє покриття $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, завдяки низькій пористості (5,4%) та шорсткості поверхні (4,5 мкм), а у роботі [175] це ж покриття в киплячому 5%-ом розчині HCl показало найбільшу корозійну стійкість, після тривалої витримки, завдяки зменшеній кількості зв'язаних пір, а корозійна втрата маси зразка залежала від міри відкритої пористості.

Дослідження корозійної стійкості плазмових покриттів проводилося методом поляризаційного опору, який успішно застосовується для корозійних досліджень різноманітних матеріалів та багатьох середовищ [193–195]. Метод дозволяє через вимірювання поляризаційного опору, визначати миттєве значення швидкості корозії металу в досліджуваному середовищі. Швидкість корозії тим менша, чим вищий показник поляризаційного опору (R_p). Для прискореного вимірювання поляризаційного опору застосовується прилад P5126 рис. 2.20.



Рис. 2.20. Індикатор поляризаційного опору P5126

Суть методу базується на вимірюванні зміни поляризаційного струму при накладанні поляризації в межах менше 20 мВ. Залежність швидкості корозії металу від поляризаційного опору R_p , в цих межах визначається лінійним законом:

$$I_c = B / R_p \quad (2.6)$$

де, B - електрохімічний коефіцієнт, який залежить від природи металу, складу електроліту, часу випробувань, температури та інших чинників.

Електрична еквівалентна схема заміщення будь-якого типу електрохімічного перетворювача, може бути представлена послідовним з'єднанням двох резисторів R_p^1 і R_p^2 , що заміщають поляризаційні опори електродів 4 і 5, опором розчину R_s і джерелом початкової е.д.с. E_i , рівній різниці електродних потенціалів $e^1 - e^2$. За умови ідентичності першого і другого електродів (рівності площ, однаковий хімічний склад) еквівалентна електрична схема заміщення електрохімічного перетворювача може бути представлена у вигляді (рис. 2.21) [122].

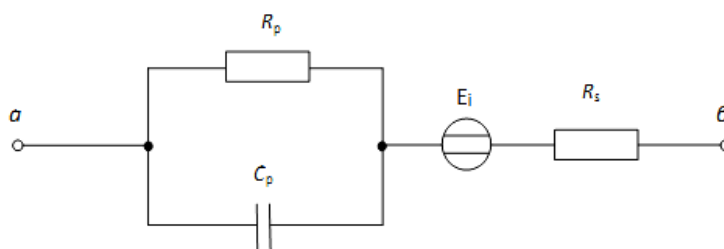


Рис. 2.21. Електрична еквівалентна схема заміщення двоелектродного електрохімічного перетворювача

Метод поляризаційного опору реалізується за допомогою двоелектродного датчика, який складається з двох однакових електродів з одного металу і однаковим покриттям (рис. 2.22). У якості електроліту використовували 7%-й розчин H_2SO_4 і 10%-й HNO_3 при кімнатній температурі.

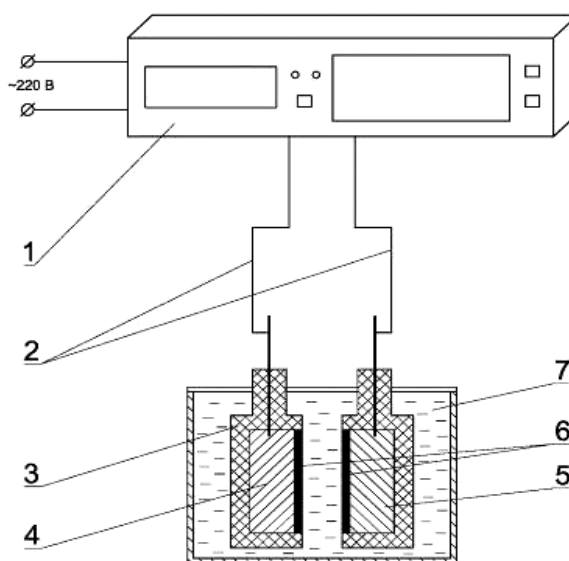


Рис. 2.22. Схема корозійних випробувань зразків з покриттям: 1 – індикатор поляризаційного опору P5126; 2 – струмовідводи; 3 – фторопластове опрацювання; 4, 5 – електроди; 6 – покриття; 7 – ємність з електролітом

Покриття наносили на електроди циліндричної форми, які виготовляли з прокату марки Сталь 10, діаметром 30 мм і висотою 10 мм. Всі зразки перед напиленням піддавалися струменево-абразивній обробці з використанням електрокорунду фракцією 100–150 мкм. Ці електроди щільно впресовувалися у фторопластову оправку та поміщали в агресивне середовище для проведення вимірювання поляризаційного струму. Таким чином, дії корозійного середовища піддавалася лише поверхня циліндричного зразка з напиленим покриттям.

Дослідження мікроструктури і хімічного складу плазмових покриттів

З метою визначення характеристик покриттів на основі композиційних модифікованих порошків, виконано дослідження його основних властивостей, які впливають на якість отриманих плазмових покриттів:

- мікроструктура покриття;
- фазовий склад матеріалу покриття.

При дослідженні мікроструктури покриттів застосовували комплексну методику з використанням оптичного мікроскопа NEOPHOT-32, растрового електронного мікроскопа JEOL JSM-840 з мікроаналізатором PEM-106, обладнаного платою захоплення зображень MicroCapture з наступним виводом зображення на екрані персонального комп'ютера. Рентгеноспектральне дослідження покриттів проводилося методом локального мікрорентгеноспектрального аналізу на растровому мікроскопі Camscan-4DV з застосуванням енергодисперсійного рентгівського мікроаналізатора в розширеному діапазоні детектованих елементів з використанням каліброваних зразків, який оснащений системою мікроаналізу «Link 860/500» ($U=20$ кВ, $I=10^{-1} \dots 10^{-7}$ А).

Скануючий електронний мікроскоп (СЕМ) — прилад, що дозволяє одержувати зображення поверхні зразка з великою роздільною здатністю. Зображення, одержані за допомогою СЕМ, є зручними для вивчення морфології сканованої поверхні. Принцип роботи приладу полягає в тому, що досліджуваний зразок в умовах вакууму сканується сфокусованим електронним пучком середніх енергій. Залежно від механізму реєстрації сигналу розрізняють декілька режимів

роботи скануючого електронного мікроскопа: режим відбитих електронів, режим вторинних електронів, режим катодолюмінісценції.

Металографічний аналіз проводять на спеціально підготовлених зразках – мікрошліфах. Зразки вирізають фрезою або алмазним кругом. В процесі вирізання зразків не допускається їх перегрівання, тому що це може визвати структурні зміни металу. Вирізаний зразок заточують на абразивному колі з періодичним охолодженням. Далі заточений зразок шліфується на шліфувальному папері до повного видалення рисок, з поступовим переходом від паперу із зернистістю абразиву 150–50 мкм до паперу мікронної зернистості 20–5 мкм. При переході з одного паперу на інший, більш тонкий, необхідно очищати зразок і міняти напрямок шліфування на 90° .

Готовий зразок промивають, сушать і розглядають під мікроскопом при збільшеннях 100–150 разів для оцінки якості поверхні. При дослідженні поверхні металу під мікроскопом безпосередньо після полірування можна виявити на загальному світлому полі окремі темні і сірі точки і лінії, які представляють собою як неметалеві включення (оксиди, сульфід, шлаки, силікати, карбіди, нітриди і т. д.), так і не усунуті поліруванням дефекти поверхні зразка (раковини, мікротріщини, сліди обробки). Якщо на поверхні зразка є дефекти, його повертають на доопрацювання для отримання якісної поверхні шліфа.

Для виявлення мікроструктури металу зразок піддають травленню. Перед цим поверхню мікрошліфа обезжирюють спиртом. В результаті травлення у 5% розчині H_2SO_4 з водою на протязі 1 хвилини, мікрошліф отримує складний мікрорельєф, що характеризує будову металу та різних складових структури.

Рентгенофазовий аналіз

Фазовим аналізом називається встановлення наявності фаз в досліджуваному зразку, їх ідентифікація (якісний аналіз) та визначення відносного вмісту фаз (кількісний аналіз). Якісний рентгенівський фазовий аналіз будується на наступних принципах:

а) кожна кристалічна речовина характеризується своїм, цілком індивідуальним дифракційним спектром;

б) суміш речовин дає спектр, що є суперпозицією спектрів цих окремих речовин.

Виміряні відносні інтенсивності ліній і визначені по рентгенограмі міжплощинні відстані називаються рентгенівською характеристикою речовини. Найінтенсивніші лінії даної речовини називають реперними. Вони зникають на рентгенограмі останніми, якщо вміст даної фази в зразку зменшується. За реперними лініями зазвичай і виявляють фази. Мінімальної кількості речовини, при якому ще помітні реперні лінії, визначає чутливість фазового аналізу.

Чутливість методу залежить також від факторів, що викликають розширення рентгенівських ліній. Розмиті лінії виявити складніше, ніж різкі, тому наявність мікровикривлень або дисперсних кристалів (менше 0,1 мкм) знижує чутливість. Погіршує чутливість також грубозернистість зразка, що приводить до точкової будови ліній рентгенограми і, призводить, до зниження точності виміру відстаней між лініями. Обертанням зразка іноді вдається позбутися від пунктирних ліній.

Рівень фону на рентгенограмі або дифрактограмах можна зменшити оптимальним підбором напруги на рентгенівській трубці. Так, для трубки з мідним анодом оптимальна напруга становить 25–30 кВ, для хромового анода – 25 кВ.

Чутливість методу також підвищується при правильному приготуванні зразка. Перед зйомкою доцільно проводити хімічне очищення аналізованих порошків від забруднень. При зйомці шліфів із сталей або сплавів, хімічне або електрохімічне травлення дозволяє збагатити поверхню зразка карбідами або інтерметалідами, так як при відповідному підборі протравлювача розчиняється матриця і залишаються частки обумовленої фази.

Дослідження фазового складу для композиційних модифікованих порошків та покриттів, проводились на установці Rigaku Ultima IV. Схема установки Rigaku Ultima IV зображена на рисунку 2.23.

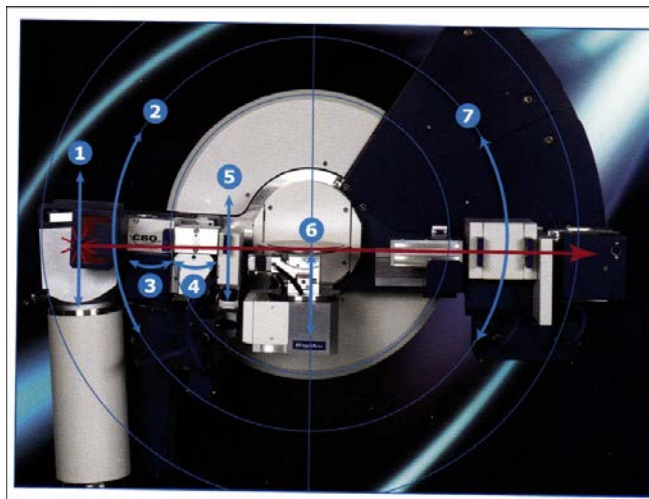


Рис. 2.23. Схема установки Rigaku Ultima IV: 1 – висота джерела; 2 – кут джерела;
3 – поперечна оптична балка; 4 – кристалооптика; 5 – висота прорізу;
6 – поверхня зразка; 7 – кут ходу детектора

Параметр кристалічної ґратки a розраховується за формулою 2.7:

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \Theta}, \quad (2.7)$$

де, h, k, l – індекси площини;

Θ – кут скочвання пучка променів відносно відбиваючої поверхні;

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання.

Складність визначення якісного фазового аналізу зростає зі збільшенням числа хімічних з'єднань, складових зразка.

Визначення пористості покриттів

Визначення пористості покриттів проводилися оптичним методом, шляхом відсоткового співвідношення обсягу пустот в матеріалі $V_{\text{п}}$ до його повного об'єму V на певній ділянці зразка. Для цього зразки з покриттям поміщали в круглу форму і заливали розчином самотвердіючої пластмаси, типу Протакрил – М. До повного затвердіння готової форми шліф витримували в сушильній шафі протягом 30–40 хв при температурі 40 °С, після чого зразки шліфувалися на шліфувальному папері і алмазних дисках з водяним охолодженням. Остаточне полірування шліфів здійснювали на сукні з додаванням водної суспензії алмазних зерен з розміром частинок 1 мкм. Після механічної обробки проводили промивання в воді або спирті та сушіння мікрошліфів. Аналіз шліфів проводився

за стандартом ASTM B-276 з використанням приладів Neophot-32, Jenavert і обробкою цифрового зображення програмою Atlas. Слід зазначити, що при такому методі приготування мікрошліфів металографічний аналіз дозволяє чітко визначити пористість, суцільність і товщину покриття [122].

Методика дослідження впливу параметрів плазмового напилення на коефіцієнт використання матеріалу

Одним з основних показників процесу нанесення покриттів газотермічними методами, є коефіцієнт використання матеріалу (КВМ). КВМ є відношенням маси напиленого покриття до маси порошку, поданого в газовий струмінь. Він не лише характеризує економічність процесу нанесення, але і використовується як параметр оптимізації, оскільки його максимальне значення у багатьох випадках співпадає з найкращими показниками якості покриття.

Для визначення КВМ використовувалися плоскі зразки довжиною 20 мм, шириною 10 мм і завтовшки 2 мм із сталі 10. Заздалегідь визначалася маса кожного зразка без покриття. Потім проводили напилення порошку на протязі 20 с на режимах, згідно плану експерименту. Напилення робили при нерухомому положенні плазмотрона, після чого вимірювали масу зразка з покриттям. Зважування зразка проводили на аналітичних вагах ВЛР-200 з точністю $\pm 0,001$ г.

Маса покриття ($m_{\text{покр.}}$) визначалася, як різниця маси зразка після напилення і маси зразка до напилення. Маса поданого порошку ($m_{\text{пор}}$) визначалася перед кожним експериментом зважуванням кількості порошку, що подається дозатором за 15 с [122].

КВМ визначали за формулою 2.8:

$$\text{КВМ} = \frac{m_{\text{покр}}}{m_{\text{пор}}}, \quad (2.8)$$

де, $m_{\text{пор}}$ - маса поданого порошку; $m_{\text{покр}}$ - маса покриття.

Висновки до розділу 2:

1. На основі аналізу дії модифікаторів обрані нанодисперсні порошки, яким притаманні мінімальні невідповідності кристалевих ґраток та великий кут змочування із залізом – нанодисперсний порошок Al_2O_3 , та поширене

використання у якості модифікаторів керамічних матеріалів – TiO_2 та SiO_2 , фракціями від 5 до 41 нм.

2. Встановлені оптимальні параметри й умови механохімічної обробки для модифікації вихідних порошків нанодисперсними Al_2O_3 , TiO_2 та SiO_2 для газотермічних покриттів з підвищеними експлуатаційними властивостями. Для модифікування порошків на основі самофлюсівної системи Ni-Cr-B-Si з нанодисперсним Al_2O_3 та кераміки оксиду алюмінію нанодисперсними TiO_2 та SiO_2 , без помітного подрібнення частинок основного порошку параметри складають 6–8 хв за частотою обертів 120–125 об/хв в умовах середнього вакууму тиском $2,5\text{--}5\cdot 10^{-1}\text{Па}$.
3. Поширене устаткування для плазмового напилення, з турбулентним витіканням плазмового струменя, не придатне для напилення керамічних модифікованих порошків, оскільки інтенсивне перемішування плазмового струменя з навколишньою атмосферою та пульсації в результаті шунтування дуги призводять до фракціонування напилюваних модифікованих порошків за швидкостями і температурами, що особливо позначається при напиленні одночасно мікро- та нанодисперсних часток.
4. Застосована оригінальна методика дослідження корозійної стійкості плазмових покриттів, яка дозволяє проводити експрес оцінку і прогнозувати швидкість корозії захисних покриттів шляхом вимірювання поляризаційного опору.
5. Відпрацьовані параметри випробувань на зносостійкість самофлюсівних покриттів системи Ni-Cr-B-Si для умов тертя зразків по металу на машині типу СМЦ-2, а саме, на зразках довжиною 20 мм і шириною 10 мм, із контртілом – диск 50 мм зі сталі У8 твердістю НВ 400–450, при умовах випробувань: тиск на зразок $P=55\text{ кН}$; швидкість тертя $V=0,8\text{ м/с}$; тривалість випробувань 2,5 години з вимірами через кожні 30 хв.
6. Для кількісного визначення міцності зчеплення керамічних покриттів з основою використовували метод прямого відриву та зсуву покриття від підкладки за методикою у відповідності зі стандартом ASTM C 633.

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПЛАЗМОВОГО НАПИЛЕННЯ ТА ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТІВ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ НАНОДИСПЕРСНИХ ПОРОШКІВ

3.1 Дослідження впливу соленоїда на ВАХ та стабілізацію часткововинесеної дуги ламінарного плазмотрона

Вольт – амперна характеристика (ВАХ) плазмотрона демонструє зв'язок між напругою дуги та силою струму, що дозволяє встановити діапазон стійкої роботи плазмотрона при зміні режимів його роботи [122]. Для визначення області робочих напруг плазмотрона були побудовані ВАХ при різному струмі соленоїда та без нього (рис. 3.1).

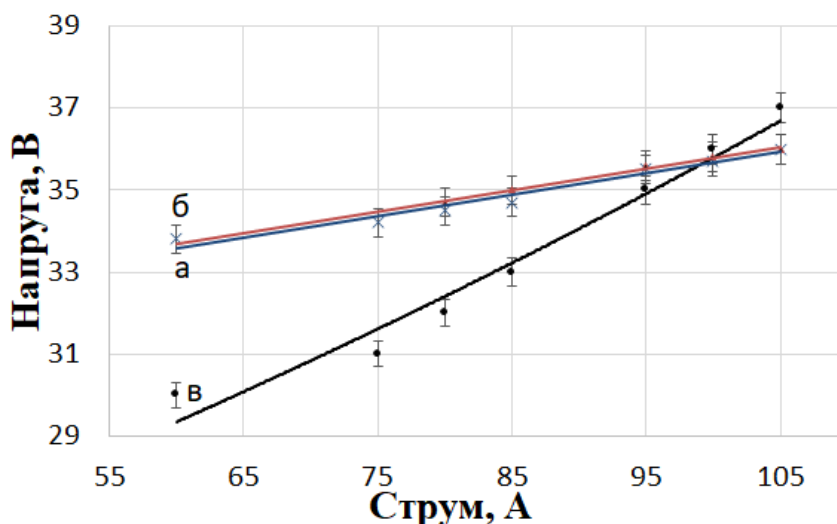


Рис. 3.1. Вольт-амперні характеристики плазмотрона при струмах соленоїда 3,5 А (а) та 7 А (б) та без нього (в)

ВАХ дуги плазмотрона без дії соленоїда, має лінійний зростаючий характер з крутизною близько 0,5–1 В/А, тоді як з соленоїдом, через зміщення та прив'язку анодної плями до торця змінного виносного аноду - 0,2 В/А, що дозволяє вести плазмове напилення в аргоні на струмах до 105 А при напрузі дуги близько 35 В від серійних зварюваних джерел живлення на зростаючій ділянці зовнішньої характеристики без збільшення напруги холостого ходу.

За допомогою аналогово імпульсного теслометра вимірювали рівень індукції магнітного поля у радіальному та аксіальному напрямках (рис. 3.2–3.4).

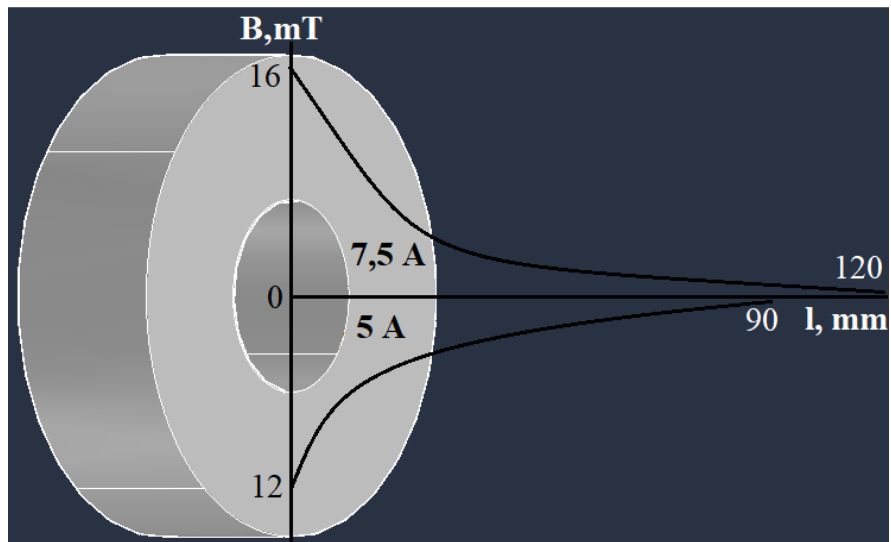


Рис. 3.2. Хвилі дії магнітного поля при різних значеннях струму соленоїда

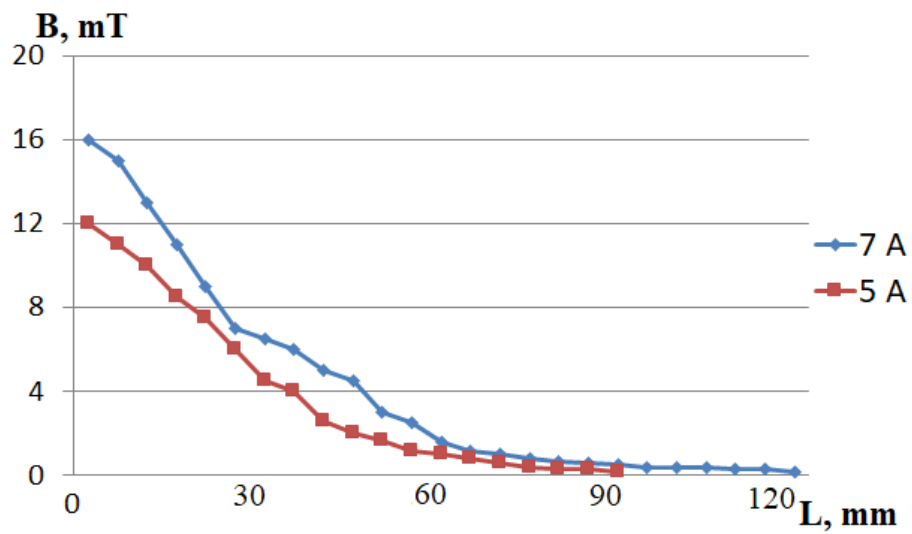


Рис. 3.3. Вимірювання величини індукції магнітного соленоїда в аксіальному напрямку

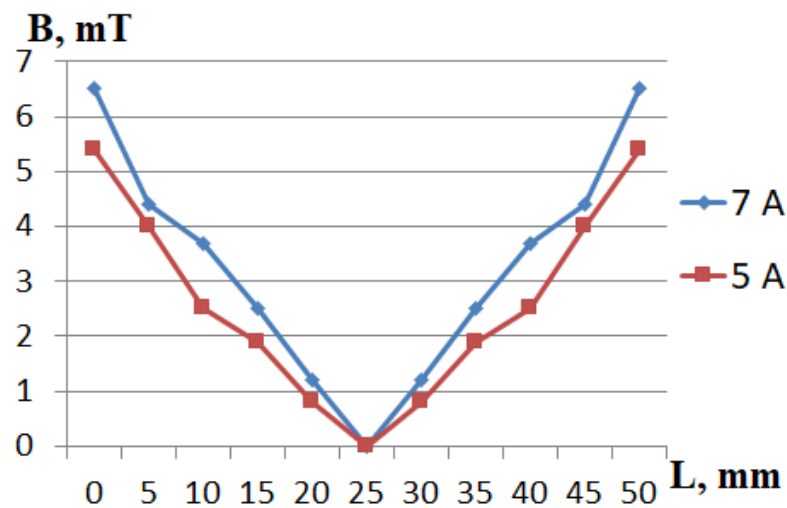


Рис. 3.4. Вимірювання величини індукції магнітного соленоїда в радіальному напрямку

Загальний вигляд процесу плазмового наплення з соленоїдом та без нього, зображено на рис. 3.5.

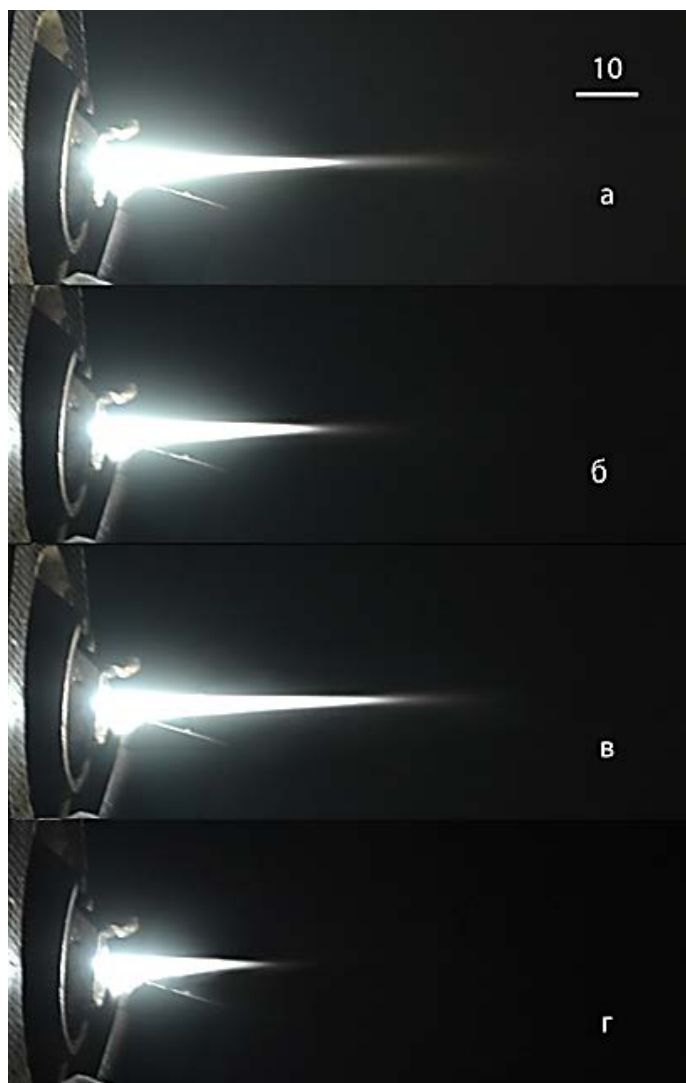


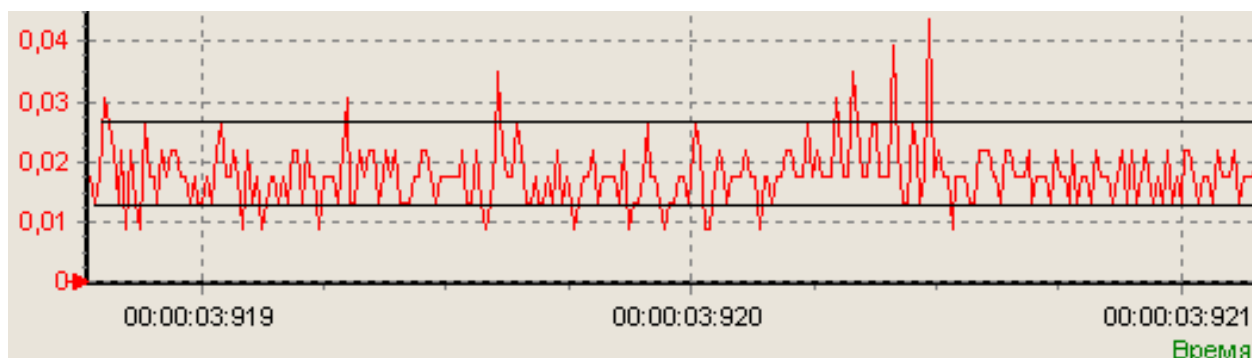
Рис. 3.5. Зовнішній вигляд процесу напilenня: а- без соленоїда та витраті газу $0,16 \text{ м}^3/\text{год}$; б- з соленоїдом $3,5 \text{ А}$ та витраті газу $0,16 \text{ м}^3/\text{год}$; в- з соленоїдом $3,5 \text{ А}$ та витраті газу $0,2 \text{ м}^3/\text{год}$; г- з соленоїдом 7 А та витраті газу $0,2 \text{ м}^3/\text{год}$

Конструкція плазмотрона з виносним анодом та додатково встановленим соленоїдом, дозволяє формувати на виході з сопла ламінарний плазмовий струмінь великої протяжності, внаслідок чого зменшується підмішування холодного газу в запалений струмінь та збільшується проплавлення керамічних часток порошку.

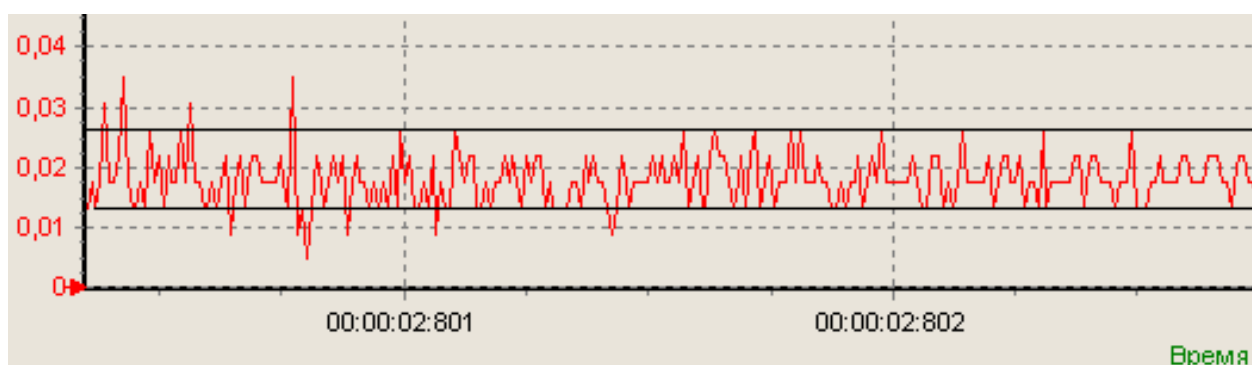
Для дослідження стабільності горіння дуги використовувався цифровий осцилограф з наступними технічними характеристиками: частотою дискретизації від 100 Гц до 200 кГц , напрузі, що входить, від -20 В до $+20 \text{ В}$, з розрядністю 10 біт і глибиною пам'яті $1126 \text{ відліків/канал}$.

Дослідження осцилограм напруги на дузі проводилися на протязі 5 сек після виходу на стабільний режим горіння дуги. Ділянки осцилограм напруги на дузі на

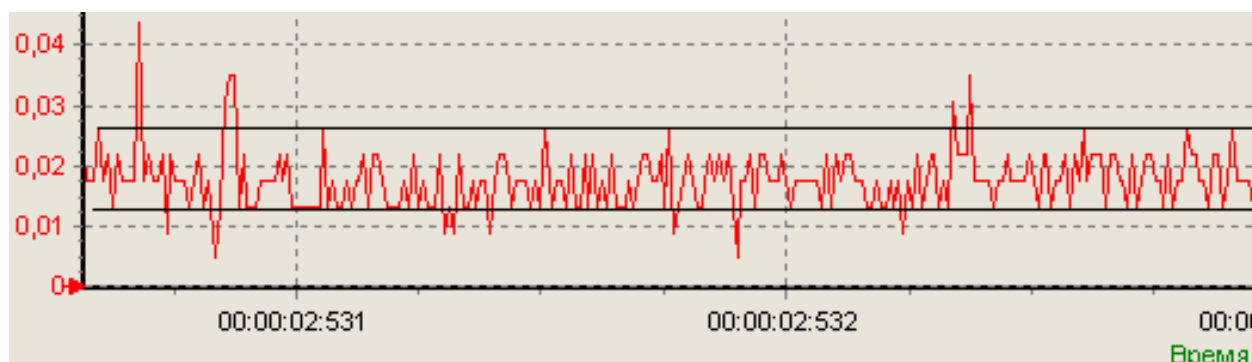
протязі 2 мс для ламінарного характеру течії плазмового струменя при різних значеннях змінного струму соленоїда, представлені на рис. 3.6.



а)



б)



в)

Рис. 3.6. Осцилограми процесу наплення: а- без дії соленоїда; б- зі струмом соленоїда 3,5 А;
в- зі струмом соленоїда 7 А

На осцилограммі (рис. 3.6, а) спостерігаються високочастотні нерівномірні пульсації з амплітудою 0,1–0,2 В, в свою чергу, на осцилограмі (рис. 3.6, б) пульсації мають більш рівномірний характер з амплітудою до 0,1 В і постійним значенням середньої напруги в періоді, що вказує на більш стабільний стан горіння дуги. Така поведінка дугового розряду можлива завдяки розподілу аеродинамічних сил, які діють на дугу при ламінарному характері течії

плазмового струменя. Зі збільшенням струму соленоїда з 3,5 до 7 А на осцилограмі (рис. 3.6, в) спостерігається незначне підвищення кількості різких стрибків напруги 0,1–0,12 В, що пояснюється зміною форми і розмірів дуги та її шунтуванням. Загальна ж періодичність напруги з частотою 50 Гц пояснюється формою випрямленої напруги джерела живлення.

На основі отриманих даних для визначення оптимальних параметрів процесу наплення проведений статистичний аналіз осцилограм напруги дуги при різних значеннях струму соленоїда. При проведенні аналізу на осцилограмах підраховувалася сумарна кількість максимальних сплесків ΣN за певний період часу - 100 мс (рис. 3.8) та дисперсія окремих ділянок осцилограмм (рис. 3.7).

У зв'язку з тим, що досліджувані статистикою ознаки варіюються, узагальнюючі показники у вибірці можуть в тій чи іншій мірі відрізнятися від значень цих характеристик у генеральній сукупності. Причому, чим менший об'єм вибірки, тим більша ймовірність відхилення статистичних характеристик від справжніх, отриманих за генеральною сукупністю [196]. У математичній статистиці доводиться, що дисперсія вибіркової сукупності є спроможною, але зміщеною оцінкою генеральної сукупності:

$$M[\sigma_{VIB}^2] = \sigma_{GEN}^2 \frac{n-1}{n} \quad (3.1)$$

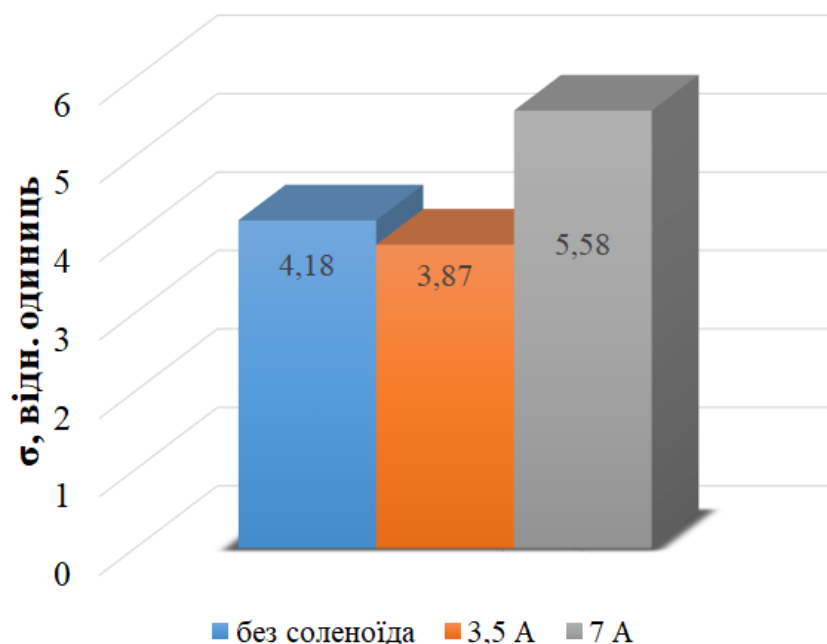


Рис. 3.7. Результати дисперсії осцилограм процесу наплення з соленоїдом

За допомогою функції COUNTIFS (СЧЁТЕСЛИ), яка належить до статистичних функцій, можна порахувати кількість точок, які відповідають певним умовам [196] (рис. 3.8). Для середньої арифметичної ця розбіжність визначається за формулою:

$$\Delta_{\bar{x}} = |\bar{x} - \tilde{x}| \quad (3.2)$$

Знаючи вибірку середню величину ознаки (\bar{x}) і граничну похибку вибірки ($\Delta_{\bar{x}}$), можна визначити межі, в яких укладена генеральна середня:

$$\tilde{x} - \Delta_{\bar{x}} \leq \bar{x} \leq \tilde{x} + \Delta_{\bar{x}} \quad (3.3)$$

Інтервали $\bar{x} - \Delta_{\bar{x}}$, $\bar{x} + \Delta_{\bar{x}}$ отримали назву довірчих інтервалів, а величини $\bar{x} - \Delta_{\bar{x}}$ і $\bar{x} + \Delta_{\bar{x}}$ - довірчих кордонів [196].

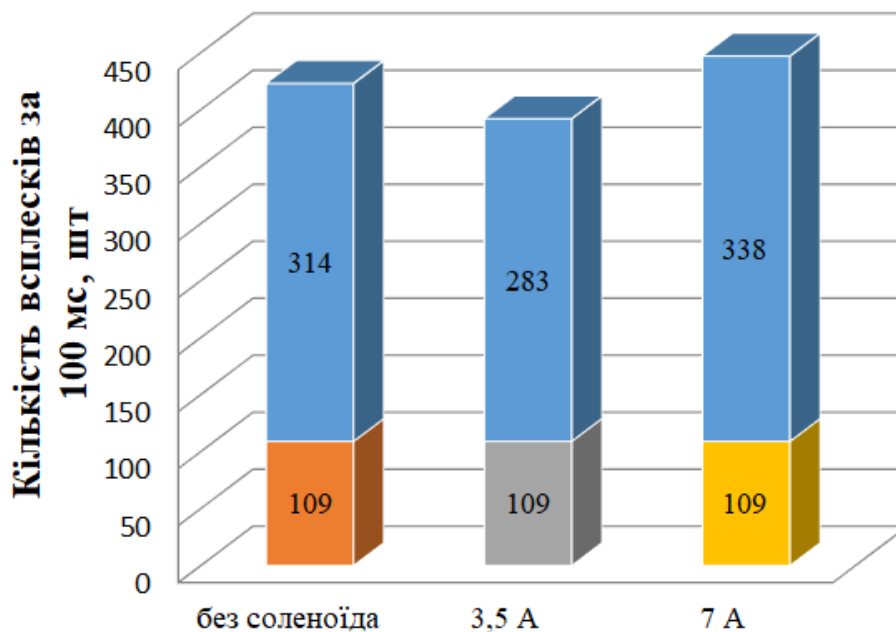


Рис. 3.8. Результати обробки осцилограм процесу наплення з соленоїдом

Аналіз отриманих даних на рис. 3.8 показує, що при струмі соленоїда 3,5 А спостерігається зменшення кількості коливань (виступів та впадин) на дузі, в порівнянні з напленням без соленоїда, що пояснюється стабільнішим процесом горіння дуги за рахунок її прив'язки до краю виносного змінного аноду. Значення 109 шт – у нашому дослідженні є незмінним і відповідає кількості коливань від джерела живлення. Також відбувається незначне зменшення рівня дисперсії на 8–10 % (рис. 3.7), то ж можна констатувати про те, що негативного впливу на стабільність процесу наплення соленоїд зі струмом 3,5 А не несе. Подальше збільшення струму на соленоїді до 7 А, призводить до незначного збільшення

кількості замикань з ростом дисперсії, процес напilenня протікає з нестабільним характером горінням дуги, оскільки відбуваються коливання та зриви дуги з місця її прив'язки на аноді, що в свою чергу, призведе до погіршення якісних характеристик отриманих покриттів.

За наявності магнітного поля на дугу буде діяти сила F_1 , яка намагатиметься змістити пляму прив'язування вліво чи вправо, в залежності від напрямку вектора магнітної індукції (рис. 3.9). Напрямок сили визначається за правилом «лівої руки»: якщо вектор магнітної індукції входить у долонь, а чотири витягнуті пальці вказують на напрямок струму (напрямок руху *позитивних* зарядів), то витягнутий під кутом 90° великий палець вказує на напрямок сили, що діє на дугу.

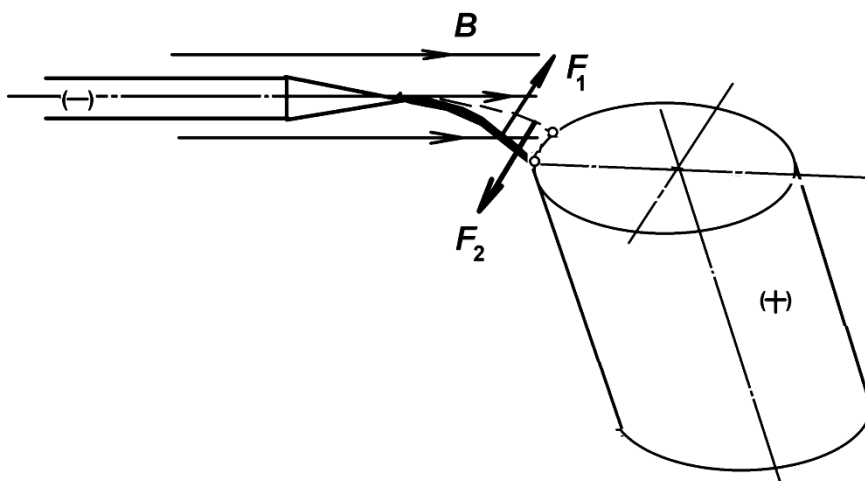


Рис. 3.9. Розширені уявлення щодо умов стабільності горіння дуги на виносному аноді під дією магнітного поля

Внаслідок дії згаданої сили пляма прив'язування дуги буде намагатися переміщуватись вбік по краю торця анода. Штриховою лінією на рисунку 3.9 показане нове можливе положення дуги. При цьому буде збільшуватись довжина дуги. Але тут вступає в дію основний закон саморегулювання, згідно принципу найменшої дії, як закон найменшого опору. Відповідно до цього закону, електрична дуга протікає таким чином, що електричний опір середовища протіканню розряду, а, отже, і напруга на дузі, мінімальні (принцип мінімуму Штеенбека). Це викликає силу F_2 , що намагається скоротити дугу і перемістити її у просторі в протилежному напрямку (проти сили дії магнітного поля).

В результаті встановиться динамічна рівновага, яка є стабілізуючим фактором у ході горіння дуги. Іншими словами, якщо за звичайних умов (без

соленоїда) дуга внаслідок випадкових причин може зміщуватись в обидва боки від початкового положення і повертатися назад за законом саморегулювання (при цьому середня довжина дуги буде мати, наприклад, значення l_1), то за умови накладання магнітного поля, з'являється нова сила, яка намагатиметься змістити дугу лише в один бік. При цьому встановлюється *баланс* сил, який сприяє стабілізації середньої довжини дуги l_2 . Середня довжина дуги стане меншою: $l_2 < l_1$. Інтегральне значення напруги на дузі при цьому може бути дещо меншим, ніж без соленоїда. Хоча за деяких умов, напруга може не змінитися або бути навіть більшою за рахунок збільшення напруженості поля на прианодній ділянці дуги.

На основі проведеного аналізу експериментальних даних можна зробити висновок, що соленоїд змінюючи умови горіння дуги за рахунок стабілізації її довжини, шляхом прив'язки останньої до торця змінного виносного аноду призводить до зменшення кількості максимальних виступів і западин на осцилограмі. Ця залежність пояснюється стабільністю горіння дуги при струмі соленоїда 3,5 А, проте його збільшення до 7 А, призводить до шунтування дуги, сильної ерозії анода та ускладнює запалювання дуги при низькій напрузі (< 35 В), що істотно позначається на стабільності її горіння.

3.2 Встановлення раціональних режимів плазмового напилення

Експериментально доведено, що передумовою стійкості покриттів до корозії, окислення, абразивного зносу, ерозії і кавітації, є наявність міцного зчеплення з основним матеріалом, завдяки сукупної дії механічних, фізичних і хімічних сил. Міцність зчеплення забезпечується на 90% адгезією і на 10% дифузійним зчепленням. Вона залежить від температури напилюваних частинок і поверхні основи [197]. Тому для підвищення механічних властивостей деталей з покриттями необхідно оптимізувати технологію нанесення плазмових покриттів. Оскільки експлуатаційні навантаження викликають відшаровування покриття, то як функцію відгуку Y була прийнята міцність зчеплення покриттів, значення якої отримали використовуючи метод нормального відриву відповідно до стандарту ASTM C 633. Враховуючи складність процесу плазмового напилення, для

досліджень застосовували методи експертного відсіювання чинників, планування експерименту і статистичної обробки даних. Для напилення покриттів використовували керамічний порошок оксиду алюмінію.

Після застосування методів експертної оцінки [198] було отримано середнє апріорне ранжування чинників плазмового напилення (рис. 3.10).

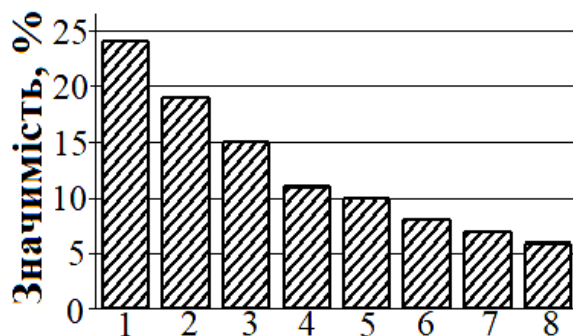


Рис. 3.10. Ранжований ряд технологічних чинників: 1 - струм дуги; 2 - струм соленоїда;

3 - положення соленоїда відносно сопла; 4 - товщина покриття; 5 - інтенсивність піскоструминної обробки; 6 - шорсткість поверхні основи;
7 - витрата порошку; 8 - розмір часток

В якості незалежних змінних технологічних чинників, які є найбільш впливовими на величину адгезійної міцності, на думку експертів, вибрані:

X_1 – струм дуги I_d , А;

X_2 - струм соленоїда I_n , А;

X_3 – положення соленоїда відносно сопла плазмотрона L , мм.

Рівні варіювання чинників приведені у таблиці 3.1. А у таблиці 3.2 представлені натуральні значення технологічних чинників та їх кодування.

Таблиця 3.1

Рівні варіювання факторів

Фактори	Рівні варіювання
X_1	80...100
X_2	0...7
X_3	4...12

Відповідно до матриці планування досліджували 8 режимів нанесення плазмових покриттів. Для усіх дослідів проводили повторну серію з метою їх оцінки на відтворюваність. В результаті експерименту були отримані значення

адгезійної міцності досліджуваних плазмових покриттів при зміні технологічних чинників відповідно до плану експерименту.

Таблиця 3.2

Кодування факторів

Рівні факторів	I_0 , А	I_L , А	L , мм
Нулевий X_0	90	3,5	8
Нижній X_{-1}	80	0	4
Верхній X_{+1}	100	7	12
Інтервал варіювання факторів δ_i	10	3,5	4

Дані, необхідні для побудови матриці центрального композиційного ротатабельного планування другого порядку при числі факторів $k = 3$, наведені в табл. 3.3 [199].

Таблиця 1.3

Параметри матриці центрального композиційного ротатабельного планування 2-го порядку

Число факторів, k	«Ядро» плану	Число точок «ядра», $n_{\text{я}}$	Число «зіркових» точок, n_{α}	Число нульових точок, n_0	Величина «зіркового» плеча, α	Загальне число дослідів, N
3	2^3	8	6	6	1,682	20

Центральний композиційний ротатабельний план 2-го порядку для трьох факторів складається з плану повного факторного експерименту типа 2^3 (див. табл. 3.5, дослід 1–8), шести дослідів в «зіркових точках» (досліди 9–14) і шести дослідів в центрі плану (досліди 15–20). Відповідно до матриці планування досліджували 20 режимів нанесення плазмових покриттів. В результаті експериментальних досліджень були отримані характеристики міцності для досліджуваних плазмових покриттів при зміні технологічних факторів, відповідно до плану експерименту. Результати випробувань наведені на рис. 3.11 і в табл. 3.4.

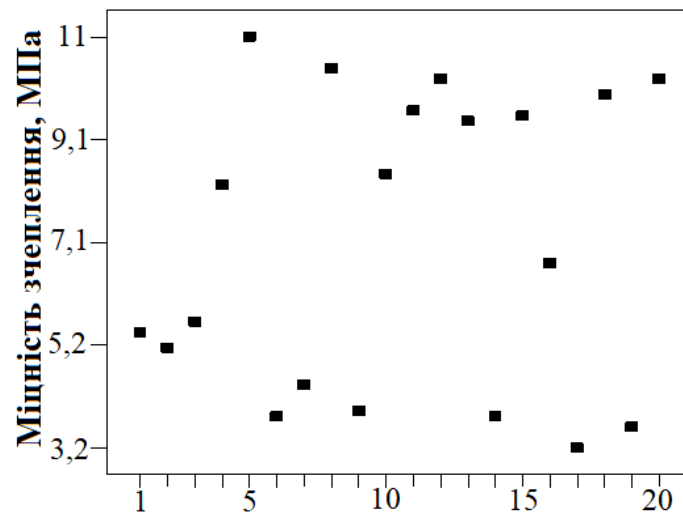


Рис. 3.11. Результати випробувань зразків

Таблиця 3.4

Матриця планування і результати випробувань

№	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ ²	X ₂ ²	X ₃ ²	Y, МПа
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	5,6
2	+	+	-	+	-	-	+	+	+	8,2
3	+	-	+	-	+	-	+	+	+	5,4
4	+	-	-	-	-	+	+	+	+	5,1
5	-	+	+	-	-	+	+	+	+	3,8
6	-	+	-	-	+	-	+	+	+	3,6
7	-	-	+	+	-	-	+	+	+	4,4
8	-	-	-	+	+	+	+	+	+	3,9
9	+1,682	0	0	0	0	0	2,829	0	0	6,7
10	-1,682	0	0	0	0	0	2,829	0	0	3,2
11	0	+1,682	0	0	0	0	0	2,829	0	8,4
12	0	-1,682	0	0	0	0	0	2,829	0	3,8
13	0	0	+1,682	0	0	0	0	0	2,829	9,6
14	0	0	-1,682	0	0	0	0	0	2,829	9,5
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9,4
16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10,2
17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10,4
18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11,0
19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10,2
20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9,9

За результатами випробувань, виконаних відповідно до прийнятого плану експерименту, можна оцінити коефіцієнти рівняння регресії виду:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 +$$

$$+b_{23}b_2b_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \quad (3.4)$$

Матриця ротатабельного планування 2-го порядку не ортогональна. Обчислення коефіцієнтів регресії проводили за допомогою методу найменших квадратів. Коефіцієнти рівняння регресії (3.4) визначаються за формулами (3.5–3.8) [199]:

$$b_0 = \frac{A}{N} [2\lambda^2(k+2) \sum_{j=1}^N y_j - 2\lambda c \sum_{i=1}^k y_j \sum_{j=1}^N x_{ij}^2 y_j], \quad (3.5)$$

$$b_i = \frac{c}{N} \sum_{j=1}^N x_{ij} y_j, \quad (3.6)$$

$$b_{ii} = \frac{c^2}{N\lambda} \sum_{j=1}^N x_{ij} x_{ij} y_j, \quad (3.7)$$

$$b_{ii} = \frac{A}{N} [c^2[(k+2)\lambda - k] \sum_{j=1}^N x_{ij}^2 y_j + c^2(1-\lambda) \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^N x_{ij}^2 y_j - 2\lambda c \sum_{j=1}^N y_j], \quad (3.8)$$

де
$$A = \frac{1}{2\lambda[(k+2)\lambda - k]}; \quad c = \frac{N}{\sum_{j=1}^N x_{ij}^2}$$

Використовуючи наведені вище формули, знаходимо коефіцієнти рівняння регресії (табл. 3.5):

Таблиця 3.5

Результати статистичної обробки експериментальних даних

b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{11}	b_{22}	b_{33}
10,24	1,06	0,74	-0,10	0,52	-0,38	0,40	-2,20;	-1,80	-0,58

Визначаємо довірчі інтервали для цих коефіцієнтів. Після цього, виключивши з рівняння (3.4) статистично незначущі коефіцієнти, отримали наступну математичну модель:

$$y = 10,24 + 1,06x_1 + 0,74x_2 + 0,52x_1x_2 - 0,38x_1x_3 - 2,2x_1^2 - 1,8x_2^2 \quad (3.9)$$

Аналіз впливу технологічних режимів на міцність зчеплення дозволив визначити ті чинники, які мають на неї найбільший вплив. У нашому випадку найбільш значимими факторами є струми соленоїда та дуги.

Встановлений вплив кожного з факторів на міцність зчеплення наведений на рис. 3.12–3.17. Отриманій моделі в факторному просторі відповідає гіперповерхня відгуку, представлена у вигляді ізоліній на рис. 3.12–3.14 (ліворуч).

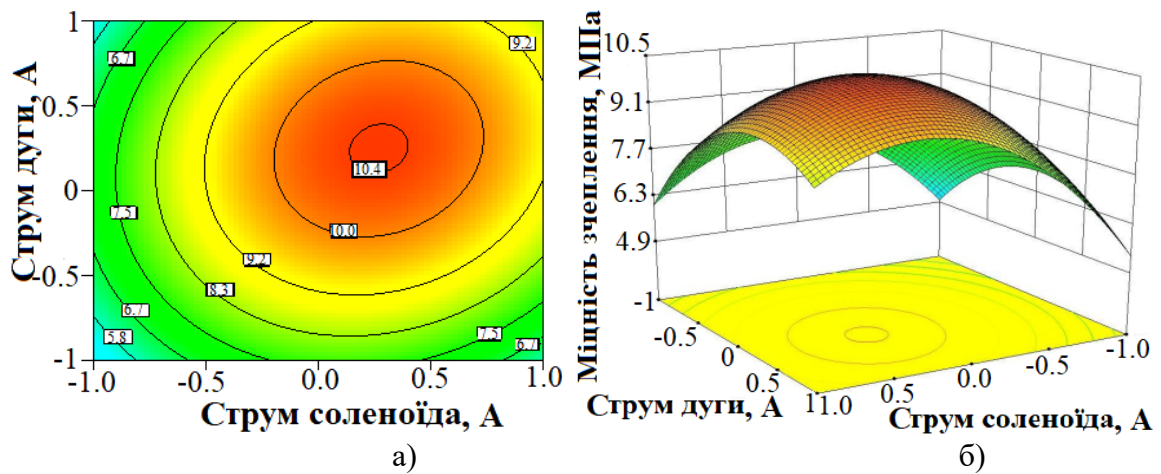


Рис.3.12. Ізолінії рівнів (а) і поверхня відгуку (б) міцності зчеплення в залежності від струмів соленоїда і дуги (при відстані = 0)

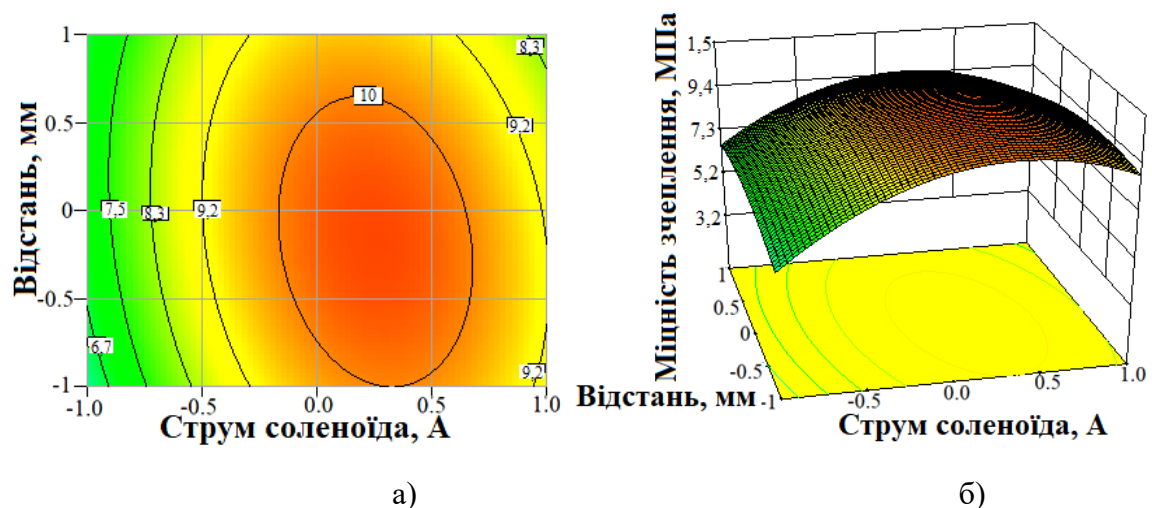


Рис. 3.13. Ізолінії рівнів (а) і поверхня відгуку (б) міцності зчеплення в залежності від струмів соленоїда і відстані (при струмі дуги = 0)

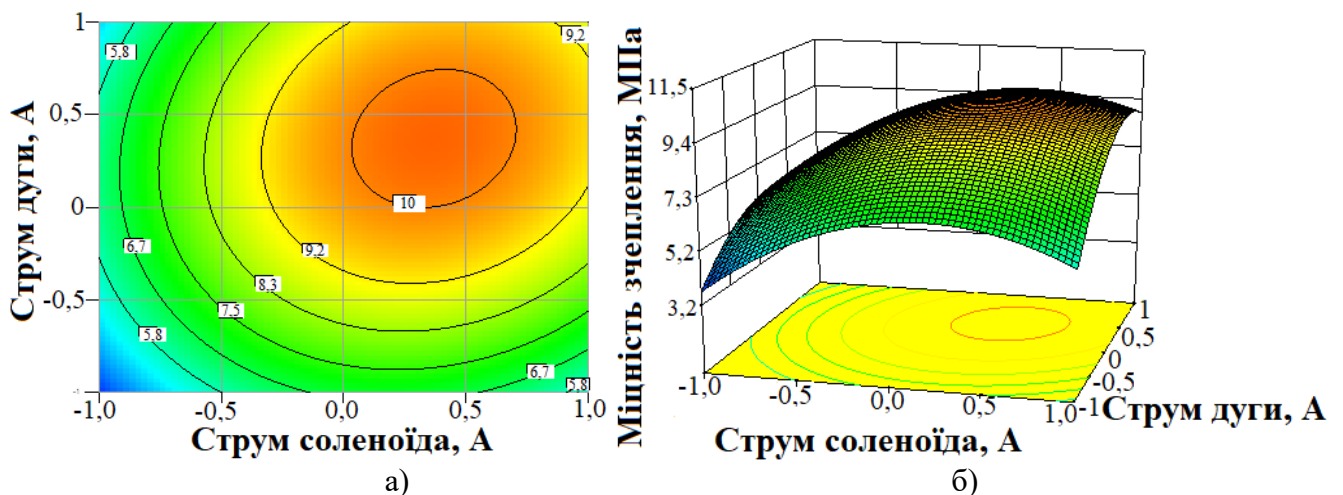


Рис. 3.14. Ізолінії рівнів (а) і поверхня відгуку (б) міцності зчеплення в залежності від струмів соленоїда і дуги (при відстані = -1)

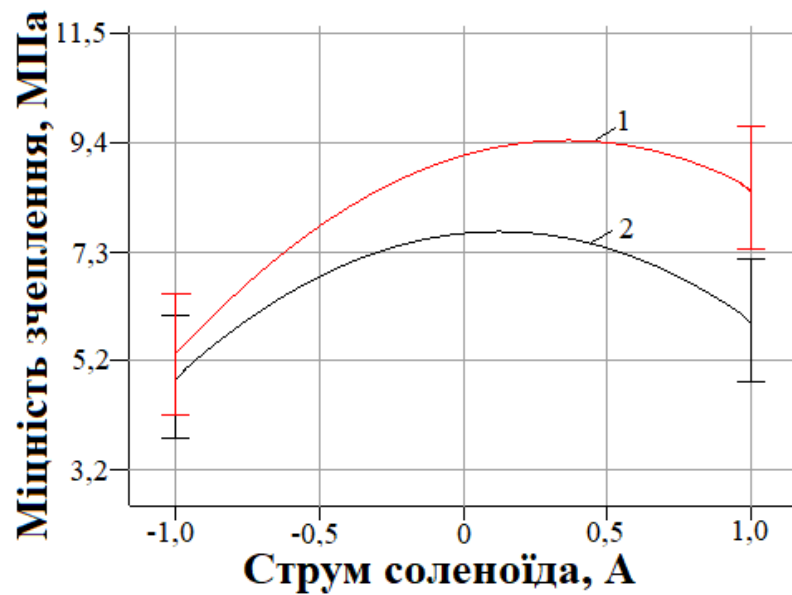


Рис. 3.15. Вплив струму соленоїда на міцність зчеплення: 1 - максимальний струм дуги;
2 - мінімальний струм дуги

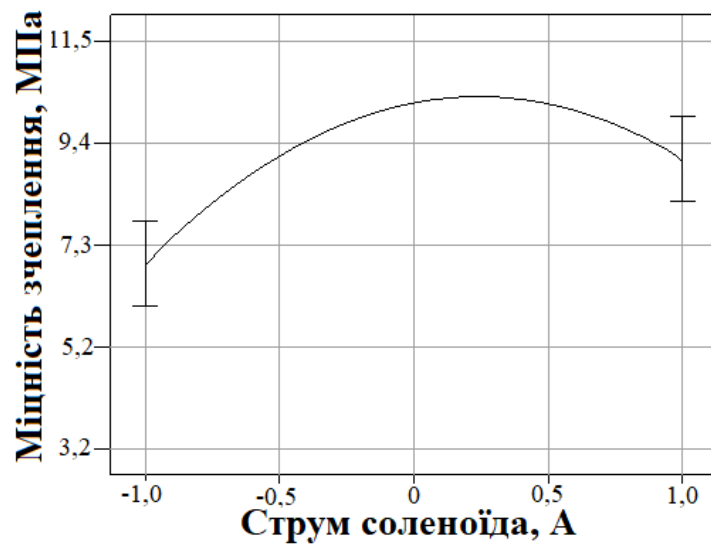


Рис. 3.16. Вплив струму соленоїда на міцність зчеплення (струм дуги = 0, відстань 0)

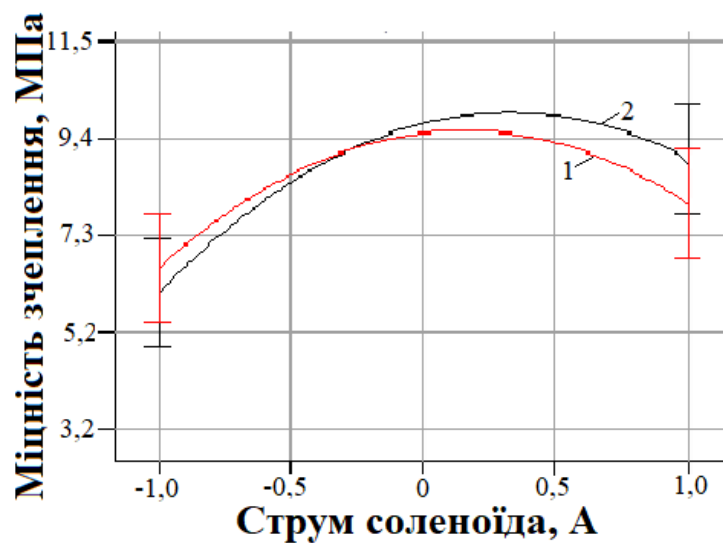


Рис. 3.17. Вплив струму соленоїда на міцність зчеплення: 1 - максимальна відстань;
2 - мінімальна відстань

Аналіз отриманої моделі дозволяє зробити висновок, що величина міцності зчеплення покриття з основою буде мати максимальне значення (10,5 МПа) при струмі соленоїда $x_1 = 4,5$ А, струмі дуги $x_2 = 93$ А і положенню соленоїда відносно сопла плазмотрона $x_3 = 6,8$ мм. Таким чином, встановлена функціональна залежність міцності зчеплення плазових покриттів від ряду найбільш значимих технологічних чинників. Менше всього на величину міцності зчеплення впливає положення соленоїда відносно сопла плазмотрона. На підставі дослідження процесу нанесення плазових покриттів отримана математична модель, що дозволяє визначити вплив технологічних чинників на величину міцності зчеплення.

Газодинамічний стан плазового струменя з соленоїдом можна оцінити показником числа Рейнольдса, яке визначає ламінарність або турбулентність струменя, витікаючого з сопла плазмотрона, при різних витратах плазмоутворювального газу і діаметра сопла.

$$Re = \frac{\rho \cdot V \cdot d}{\mu} = \frac{4 \cdot G_{пл} \cdot \rho}{\pi \cdot d \cdot \mu} \quad (3.10)$$

де ρ – густина плазмоутворювального газу, кг/м³,

V – швидкість плазмоутворювального газу, м/с,

d – діаметр плазмоформуального сопла,

μ, μ – динамічна в'язкість плазмоутворювального газу, кг/м·с,

$G_{пл}$ – витрата плазмоутворювального газу, м³/с.

У роботі [200] наведені наступні межі існування різних режимів течії плазового струменя: $Re < 110..250$ – потік ламінарний; $110..250 < Re < 300..800$ – перехідний режим течії; $Re > 300..800$ – потік турбулентний.

Рациональні технологічні параметри генерації плазового струменя визначалися по відомій залежності (3.10) та максимальній довжині яскравої частини струменя. Для витрати плазмоутворюючого аргону $\sim 0,16$ м³/год, силі струму 90 А і соленоїда 4,5 А число Рейнольдса складає 120, а при збільшенні витрат плазмоутворювального газу до 0,2 м³/год складає - 280, що відповідає перехідному режиму течії плазового струменя. При цьому ще зберігається

ламінарний характер течії і можна проводити процес напilenня модифікованих порошків.

За рахунок джоулевого тепловиділення при протіканні електричного струму температура в плазмі підтримується досить високою. Ламінарність потоку із збільшенням температури пов'язана із зростанням в'язкості і зниженням густини газу, які, у свою чергу, залежать від тиску, струму дуги, витрати і складу плазмоутворювального газу [201].

Дослідження впливу зміни довжини плазмового струменя в залежності від витрат плазмоутворювального газу представлено на рис. 3.20, для сили струму дуги 90 А і струму соленоїда 4,5 А при діаметрі плазмoформуючого сопла 1,5 мм та положенні соленоїда відносно сопла плазмотрона 6–8 мм.

Експериментальні дослідження [202, 203] показують, що довгий ламінарний і короткий турбулентний плазмовий струмінь генеруються в залежності від різних витрат газу. При витратах плазмоутворювального газу 0,16 м³/год спостерігається ламінарне витікання плазмового струменя завдовжки 50–60 мм (рис. 3.18, а), при 0,18 м³/год довжина ламінарного струменя зростає до 70–100 мм (рис. 3.18, б), при 0,2 м³/год довжина плазмового струменя досягає свого максимуму і складає 100–150 мм, при цьому має строгу обертальну симетрію стабільну в часі (рис. 3.18, в). При збільшенні витрати плазмоутворювального газу до 0,22 м³/год з'являються збурення потоку, скорочується його довжина (до 50 мм), підвищується рівень шуму і відбувається перехід до турбулентного характеру витікання плазмового струменя (рис. 3.18, г). Подальше збільшення витрати плазмоутворювального газу понад 22 м³/год, приводить до нестійкого режиму роботи плазмотрону, розриву струменя і гасіння дуги, через недостатню величину напруги холостого ходу джерела живлення.

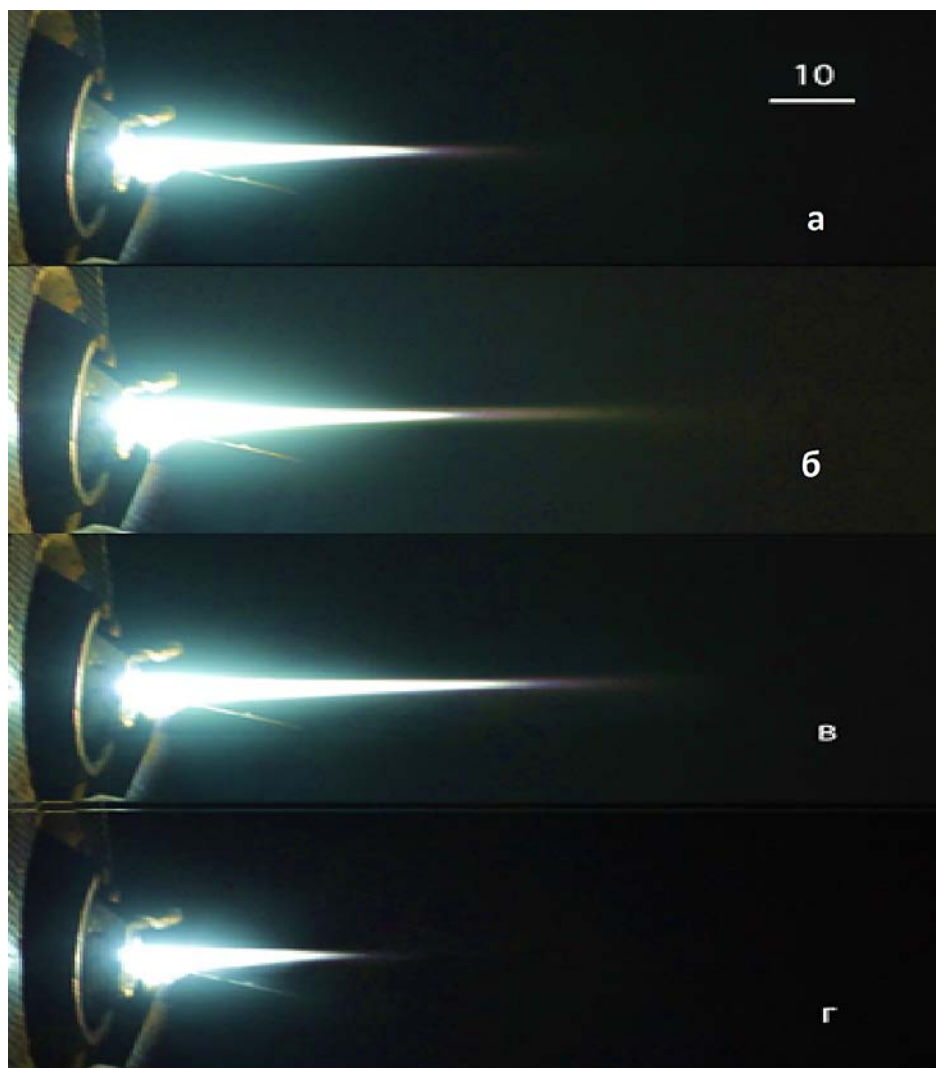


Рис. 3.18. Зовнішній вигляд плазмового струменя при різних витратах плазмоутворювального газу – аргону: а- $0,16 \text{ м}^3/\text{год}$; б- $0,18 \text{ м}^3/\text{год}$; в- $0,2 \text{ м}^3/\text{год}$; г- $0,22 \text{ м}^3/\text{год}$

Оскільки в формуванні покриттів беруть участь всі частинки в плазмовому струмені, то найкращі властивості будуть мати покриття, які відповідають режимам, де кількість розплавлених частинок в струмені та їх концентрація максимальні. Для цього були встановлені КВМ залежно від дистанції напилення, значення яких приведені на рис. 3.19.

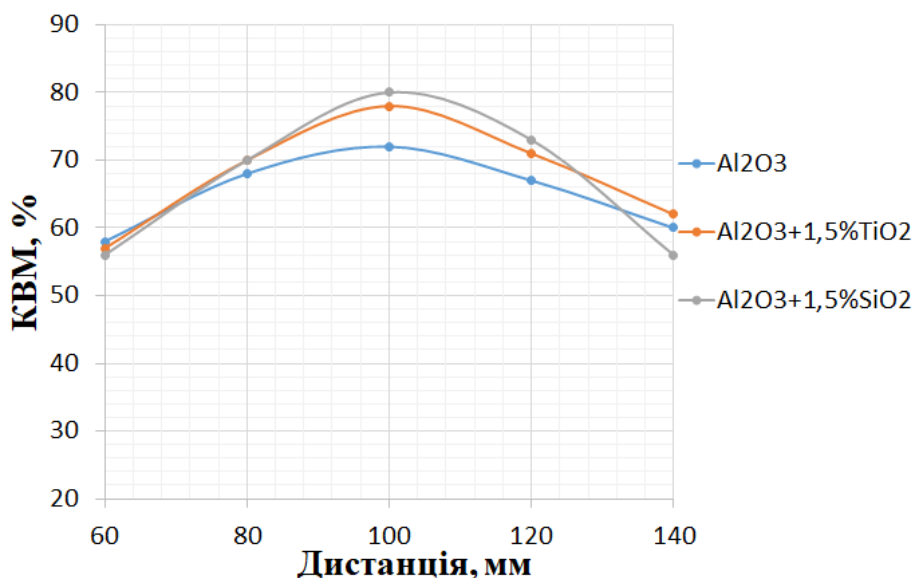


Рис. 3.19. Залежність КВМ від дистанції напilenня

Аналіз отриманих даних КВМ (рис. 3.19) показує, що при напilenні керамічного модифікованого порошку оксиду алюмінію, максимальне його значення досягається при дистанції напilenня 100 мм і складає 75–80%, при цьому кількість розплавлених частинок максимальна. При збільшенні дистанції напilenня частинки, які рухаються по периферії плазмового струменя можуть затвердівати ще до взаємодії з основою, або взагалі не потрапляти до неї. Значне зменшення дистанції напilenня призводить до перегріву частинок, що призведе до їх розбризкування при попаданні на основу. При збільшенні витрат порошку КВМ зменшується, оскільки теплової енергії плазмового струменя для розплавлення всіх частинок, що подаються в плазмовий струмінь не вистачає. Зменшення ж КВМ при напilenні оксиду алюмінію (72%) пояснюється більшою важкістю плавлення керамічного ядра, в порівнянні з модифікованими частинками, де TiO_2 та SiO_2 сприяють більш повному його проплавленню.

Для визначення оптимальних режимів напilenня керамічних модифікованих порошків розраховане рівняння регресії, досліджені показники числа Рейнольдса, ВАХ та КВМ в залежності від дистанції напilenня та зміни довжини плазмового струменя в залежності від витрат плазмоутворювального газу, які відповідають наступному: струм на дузі 85–95 А, струм соленоїда 4,5 А, дистанція напilenня 100–150 мм, витрати плазмоутворювального газу 0,18–0,2 м³/год та витратам порошку 2 кг/год.

3.3 Дослідження впливу нанодисперсних порошків TiO_2 , SiO_2 на формування керамічних плазових покриттів

Плазове напилення порошків, які містять нанодисперсні частинки в залежності від їх складу і вмісту призводить до змін у формуванні структури покриття. Протягом польоту від плазмотрона до поверхні основи в частинках напилюваного матеріалу паралельно відбувається ряд процесів: плавлення компонентів частинок, взаємодія їх між собою, формування на поверхні частинок оксидної плівки, насичення частинок газами та інше.

В частинці основного порошку, яка потрапляє на поверхню основи під час плазового напилення зі швидкістю не більше 200 м/с, відбуваються звичайні фізико-хімічні процеси, проте через наявність нанодисперсних частинок умови формування покриттів змінюються.

Деформація напилюваних частинок здійснюється при зниженій в'язкості та щільності, що може призвести, зі збільшенням концентрації нанодисперсного порошку до погіршення механічних властивостей та зменшення площі фізичного контакту в покриттях. Під впливом нанодисперсних частинок під час кристалізації в покритті, також, можуть відбуватись хімічні реакції і поліморфні перетворення, що призводять до формування складної структури композиційного покриття, фазовий склад і властивості якого залежать від розвитку реакції, як в плазовому потоці, так і на поверхні основи.

Використання у якості модифікаторів нанодисперсних оксидів призводить до утворення композиційних складових різного фазового та хімічного складу, що мають кристалічну або аморфну структуру, певним чином розподілені в об'ємі напиленого покриття.

Відомо [40–57], що присутність нанодисперсних частинок у вихідному порошковому матеріалі сприяє підвищенню надлишкової поверхневої енергії, що позитивно позначається на стадіях формування покриття, наслідком чого є підвищення експлуатаційних властивостей покриттів незважаючи на те, що вміст нанодисперсних частинок оксидів по об'єму становить усього частки відсотка.

Схему формування модифікованого нанодисперсними частинками покриття після плазмового напилення та оплавлення, наведено на рис. 3.20.

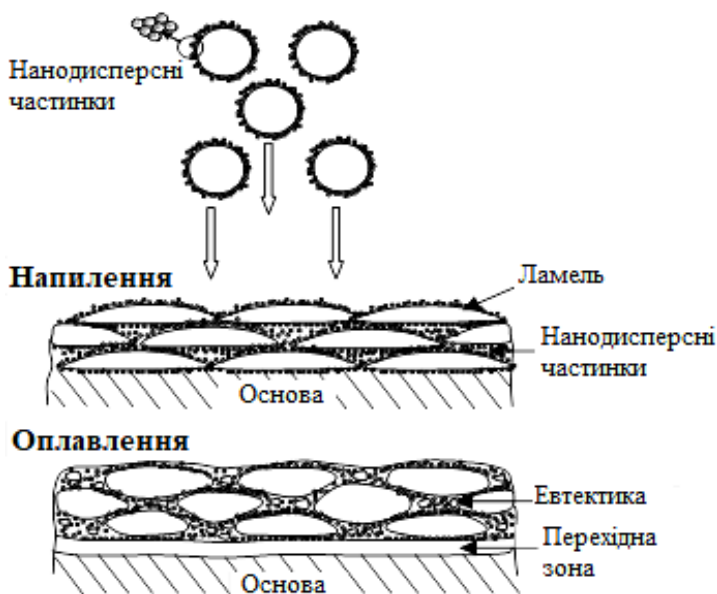
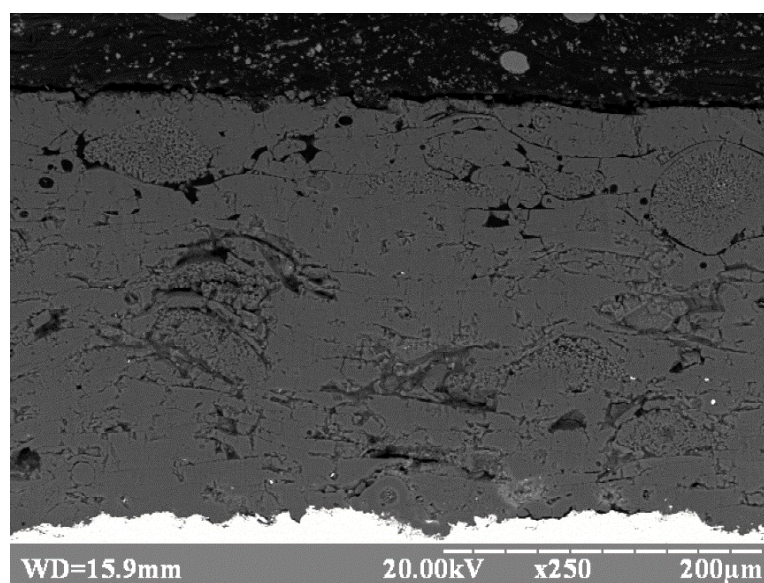


Рис. 3.20. Схема модифікованого нанодисперсними частинками покриття після плазмового напилення і оплавлення

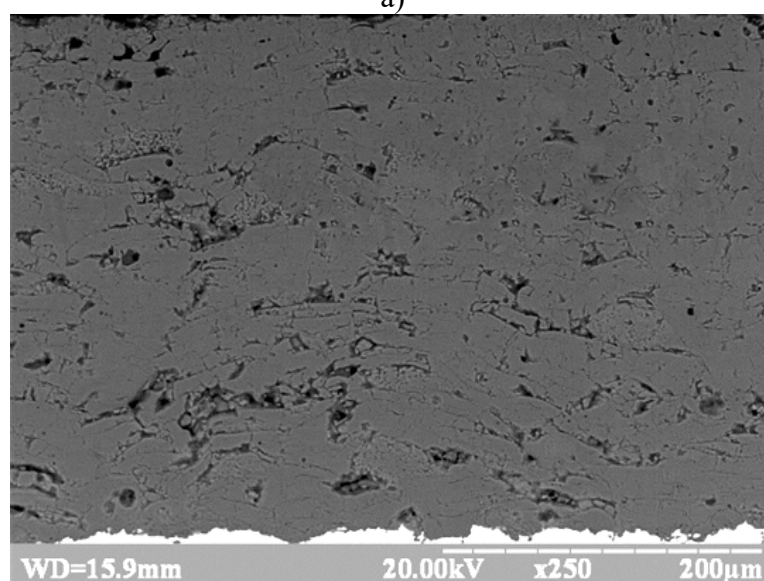
Для створення однорідної структури, а також перехідної зони відповідальної за адгезійну міцність, зразки з напиленими покриттями на основі самофлюсівних сплавів піддавали додатковому оплавленню. Оплавлення проводили в муфельній печі при температурі 1050 ± 20 °C впродовж 5 хв. В результаті чого частинки в покритті сплавлялись і шарувата структура плазмового покриття перетворювалась в монолітну. При цьому реалізується ефект модифікування покриття системи Ni-Cr-B-Si з підвищенням його фізико-механічних властивостей, що можна пояснити збереженням в розплаві нанодисперсних частинок Al_2O_3 , які слугують інокуляторами у металі і сприяють подрібненню зерен матриці покриття.

Металографія керамічних модифікованих плазмових покриттів

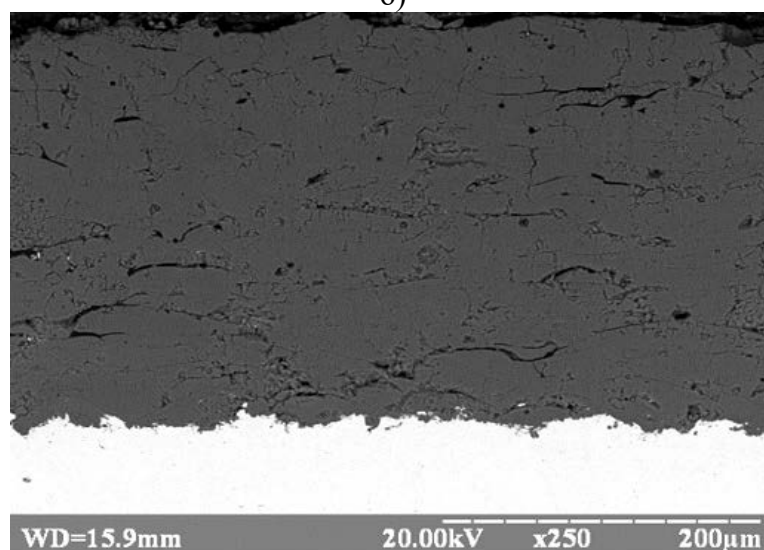
Для оцінки якості проведеного етапу напилення керамічних модифікованих порошків, проведений аналіз мікроструктури та хімічного складу покриття з порошку $Al_2O_3 + TiO_2$, які представлені на рис. 3.21, 3.22 та у табл. 3.6.



а)

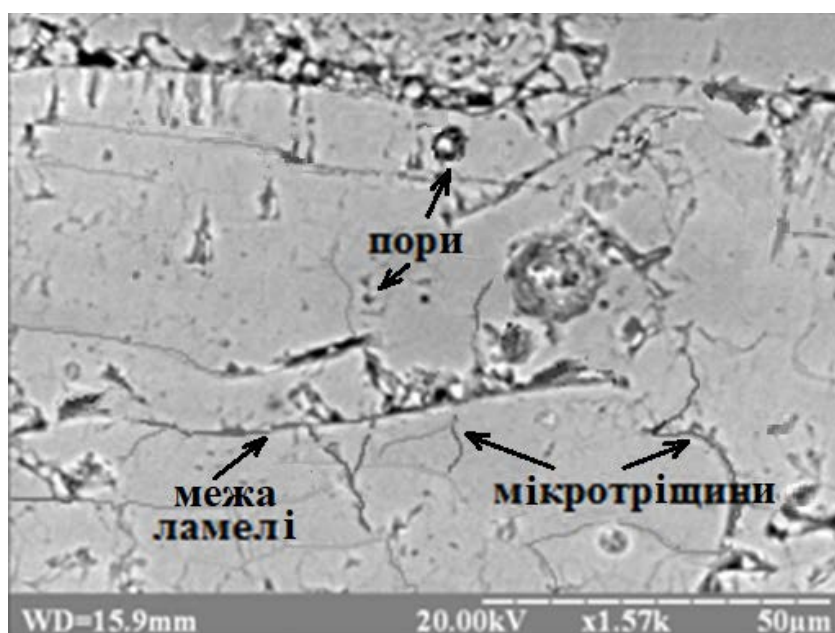


б)

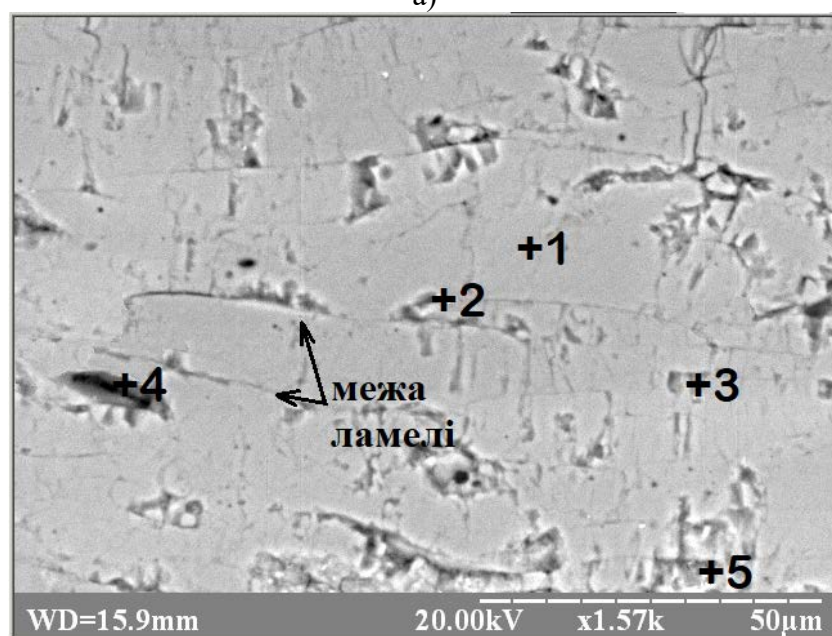


в)

Рис. 3.21. Мікроструктура плазмового покриття на основі керамічного порошку оксиду алюмінію модифікованого нанодисперсним порошком TiO_2 : а – Al_2O_3 ; б – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{TiO}_2$; в – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1\% \text{TiO}_2$ (x250)



а)



б)

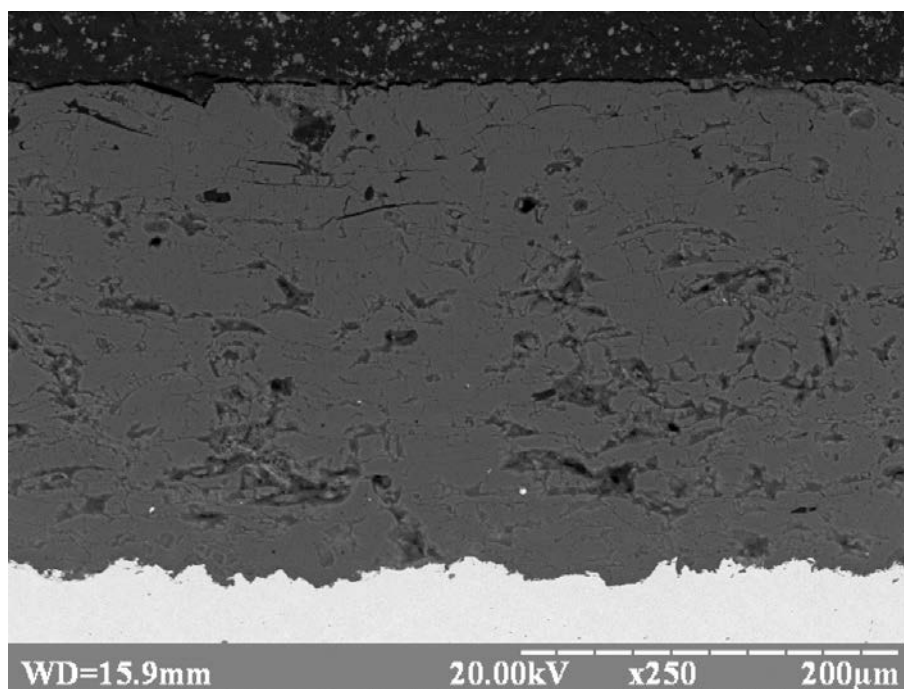
Рис. 3.22. Мікроструктура плазмового покриття: а- з порошку оксиду алюмінію; б- з модифікованого порошку $\text{Al}_2\text{O}_3+1\%\text{TiO}_2$ (x1500)

Таблиця 3.6

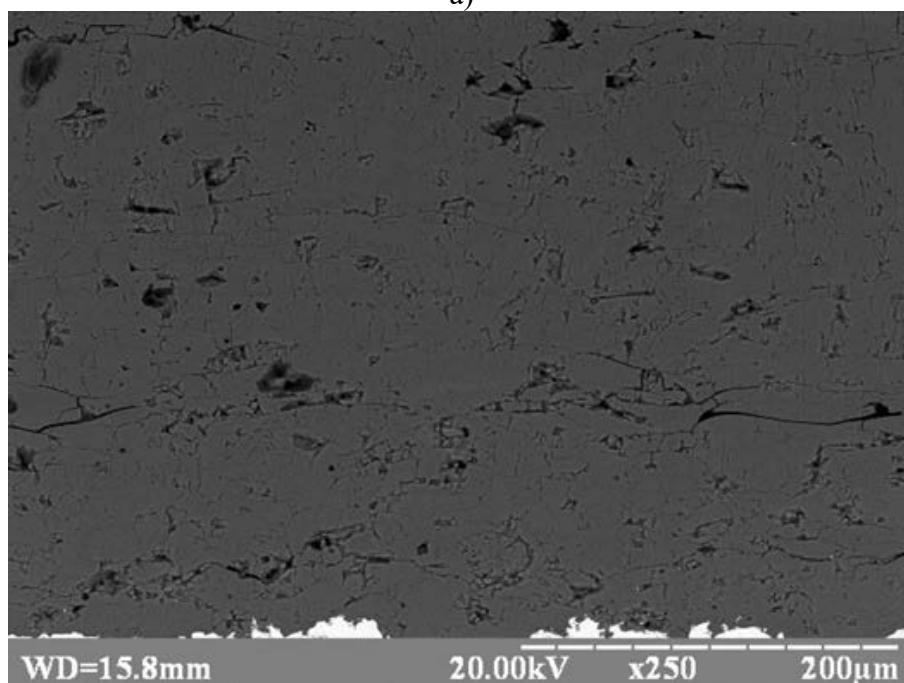
Хімічний склад керамічного покриття з модифікованого порошку $\text{Al}_2\text{O}_3+1\%\text{TiO}_2$

Точки Елементи, об.%	№				
	1	2	3	4	5
Al	98,94	99,09	98,41	98,51	98,34
Ti	1,06	0,75	1,47	1,49	1,39
Fe	-	0,16	0,12	-	0,27

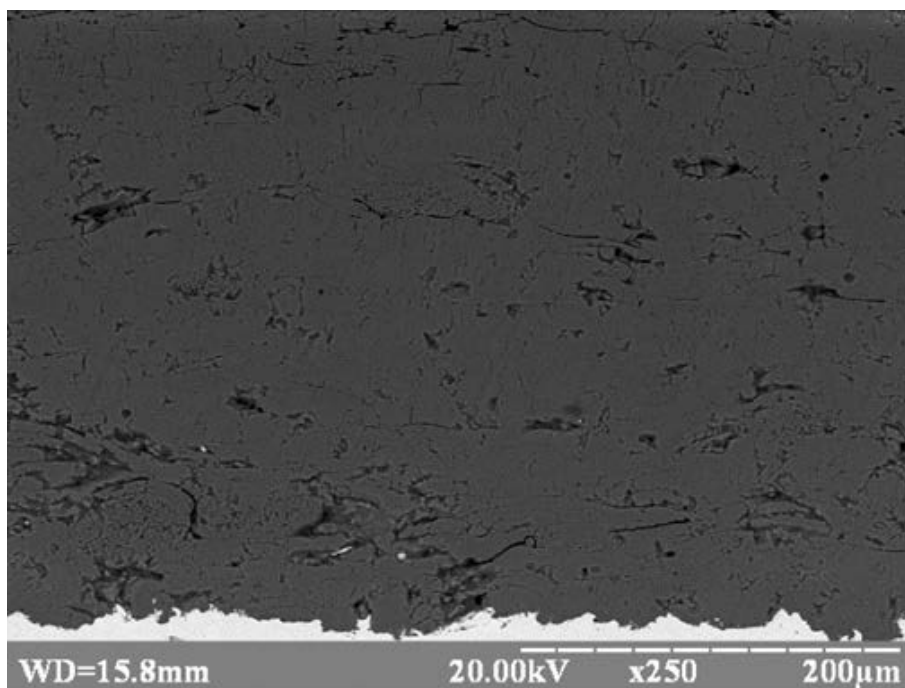
Мікроструктура та хімічний склад керамічного покриття з модифікованого порошку $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ представлені на рис. 3.23, 3.24 та табл. 3.7.



a)

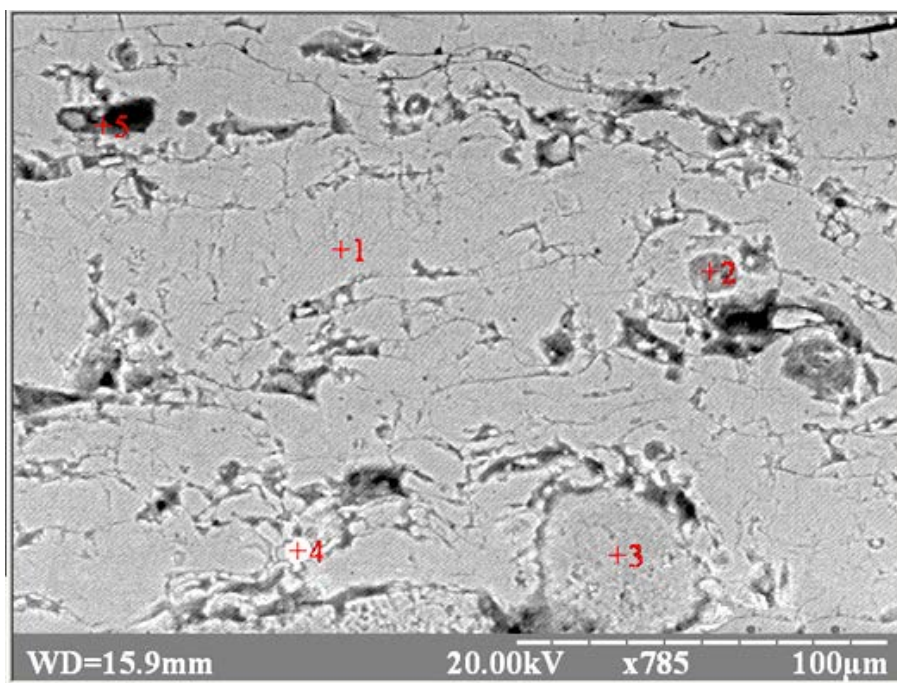


б)

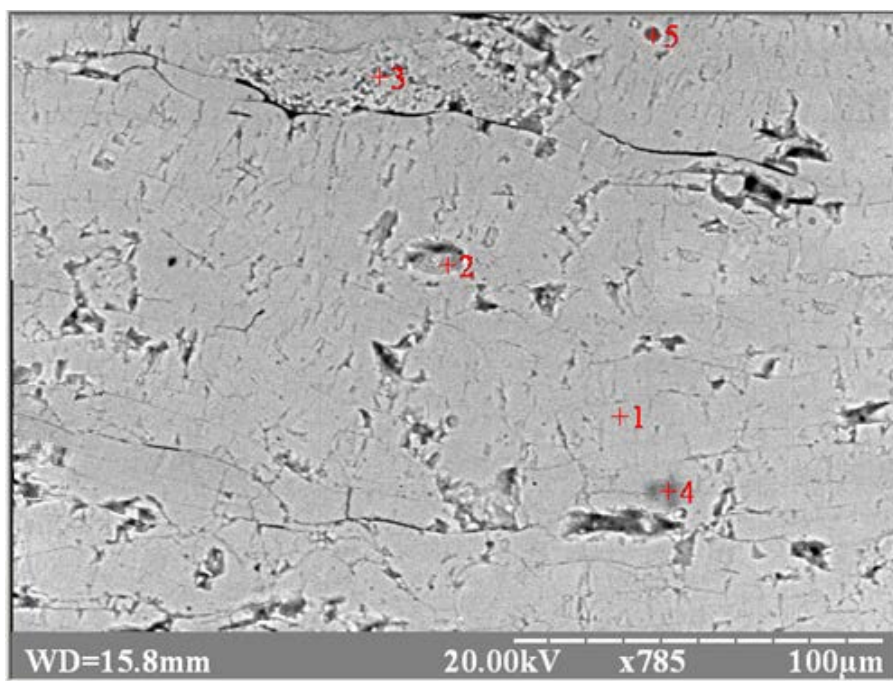


в)

Рис. 3.23. Мікроструктура плазмового покриття на основі керамічного порошку оксиду алюмінію модифікованого нанодисперсним SiO_2 : а – Al_2O_3 ; б – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%$ SiO_2 ; в – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1\%$ SiO_2 (x250)



а)



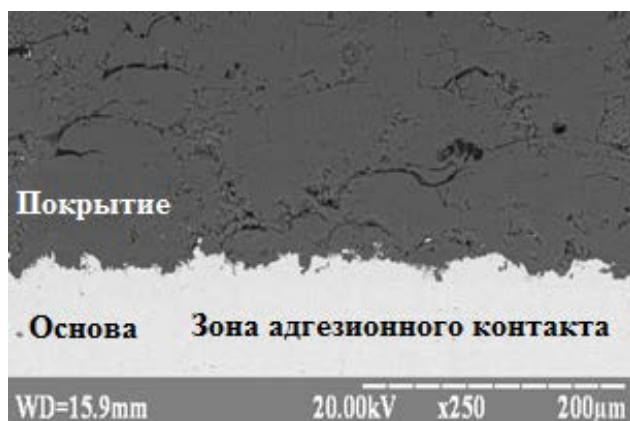
б)

Рис. 3.24. Мікроструктура плазмового покриття: а- з порошку оксиду алюмінію;
б- з модифікованого порошку $\text{Al}_2\text{O}_3+1\%\text{SiO}_2$ (x785)

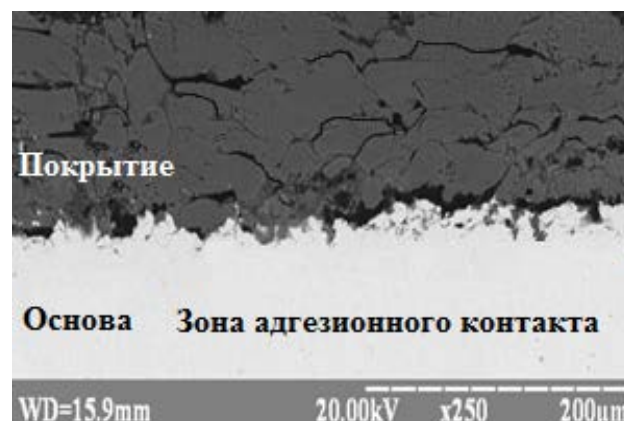
Таблиця 3.7

Хімічний склад керамічного покриття з модифікованого порошку $\text{Al}_2\text{O}_3+1\%\text{SiO}_2$

Точки Елементи, об.%	№				
	1	2	3	4	5
Al	99,19	98,83	98,84	98,54	98,79
Si	0,81	1,06	1,09	1,19	1,01
Fe	-	0,11	0,07	0,27	0,2



а)



б)

Рис. 3.25. Загальний вигляд зони адгезійного контакту плазмових покриттів з порошку оксиду алюмінію модифікованого нанодисперсним TiO_2 у кількості 1,5 об.%(а) та 5 об.%(б), відповідно

Наведені металографічні зображення ілюструють зміни в мікроструктурі покриттів в наслідок додавання нанодисперсних порошків TiO_2 та SiO_2 . Так, при додаванні нанодисперсних порошків в кількості 0,5–1,5 об.% спостерігається зменшення сітки мікротріщин та пористості до 3–6%, підвищення однорідності покриття, завдяки екзотермічній взаємодії нанодисперсних модифікаторів, з додатковим виділенням тепла, яке сприяє кращому проплавленню керамічного ядра. Збільшення ж вмісту нанодисперсних порошків до 5 об.% відображає збільшення пористості до 8–10%, з розтріскуванням покриттів та їх відшарувань в зоні адгезійного контакту, що пояснюється високими внутрішніми напруженнями в покриттях.

На рис. 3.26 представлені результати досліджень мікротвердості покриттів на основі оксиду алюмінію модифікованого нанодисперсним порошком TiO_2 та SiO_2 у кількостях від 0,5 до 5 об.%.

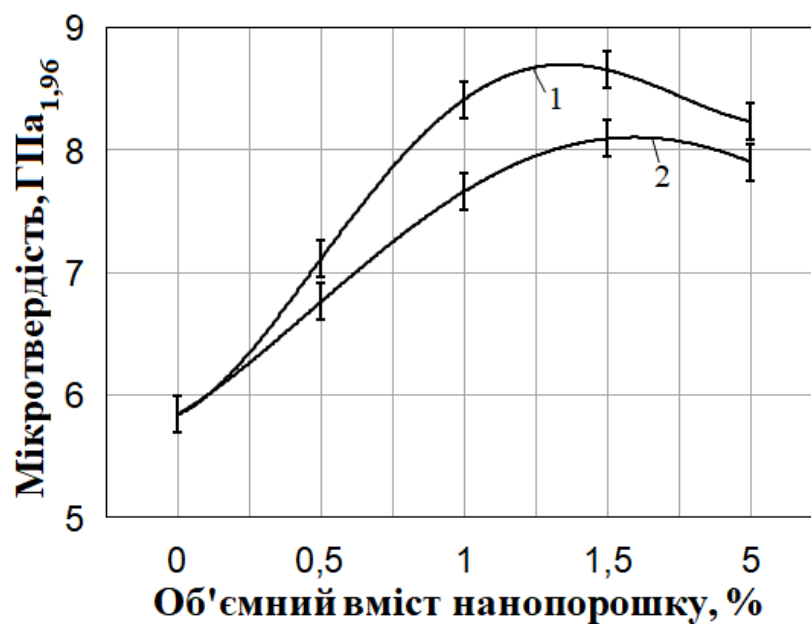


Рис. 3.26. Мікротвердість покриттів з модифікованих порошків: 1 - $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$; 2 - $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$

Збільшення мікротвердості покриттів до 8–8,6 ГПа відбувається зі збільшенням нанодисперсних модифікаторів до кількості 1,5 об.%, які відіграють роль ПАР та впливають на створення щільної гетерофазної структури. Подальше додавання нанодисперсного порошку призводить до зменшення мікротвердості на 10–15%.

Додатковим доказом присутності нанодисперсних частинок в покриттях є дифрактограми плазових покриттів, які наведені на рис. 3.27, 3.28.

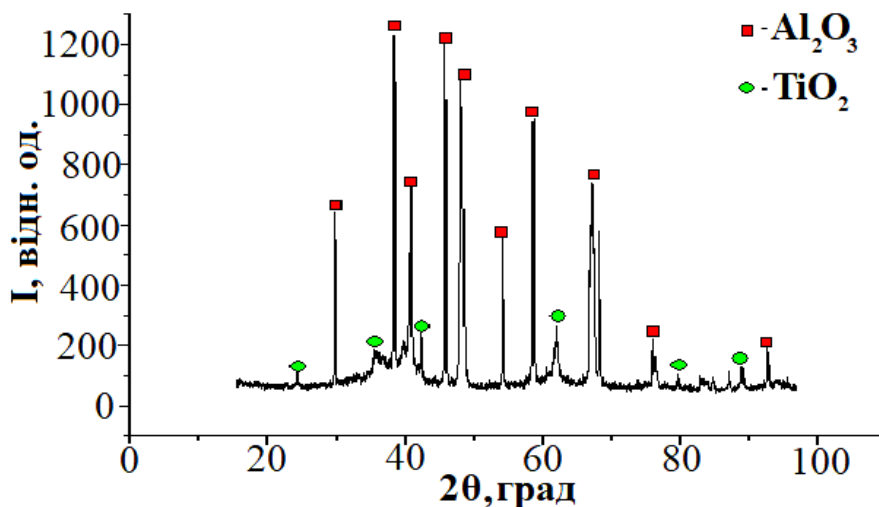


Рис. 3.27. Дифрактометричний аналіз плазового покриття з оксиду алюмінію модифікованого нанодисперсним TiO_2

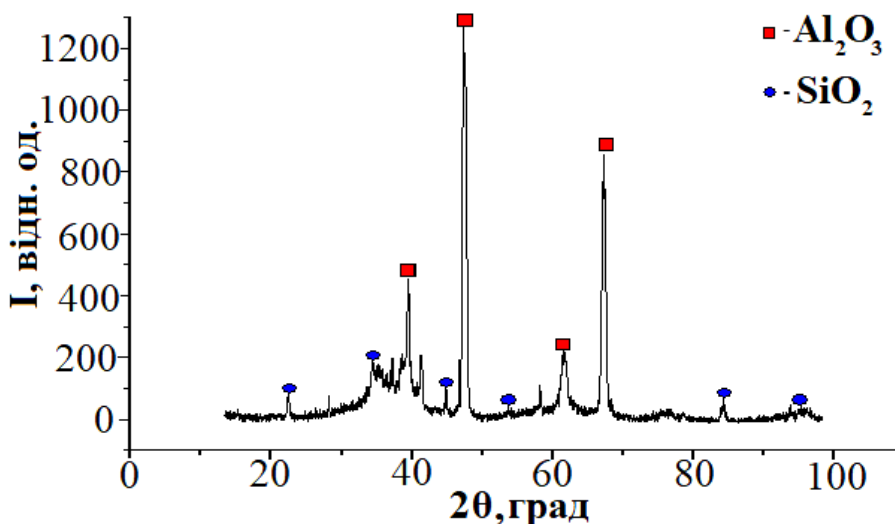


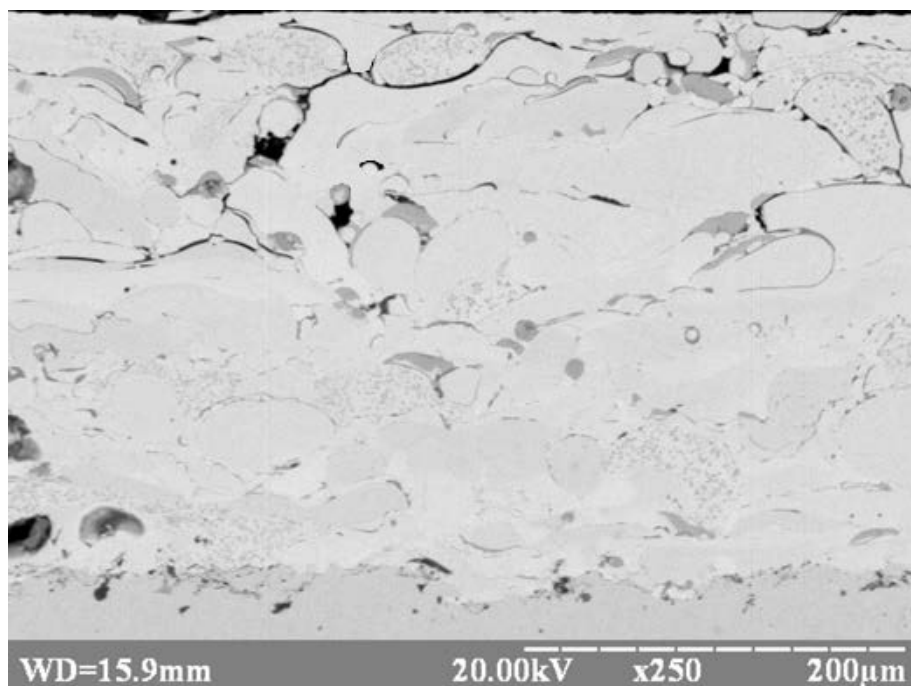
Рис. 3.28. Дифрактометричний аналіз плазового покриття з порошку оксиду алюмінію модифікованого нанодисперсним SiO_2

В покриттях на дифрактограмах (рис. 3.27, 3.28) спостерігається присутність піків введених до складу керамічного порошку оксиду алюмінію нанодисперсних елементів з'єднань титану та кремнію, відповідно.

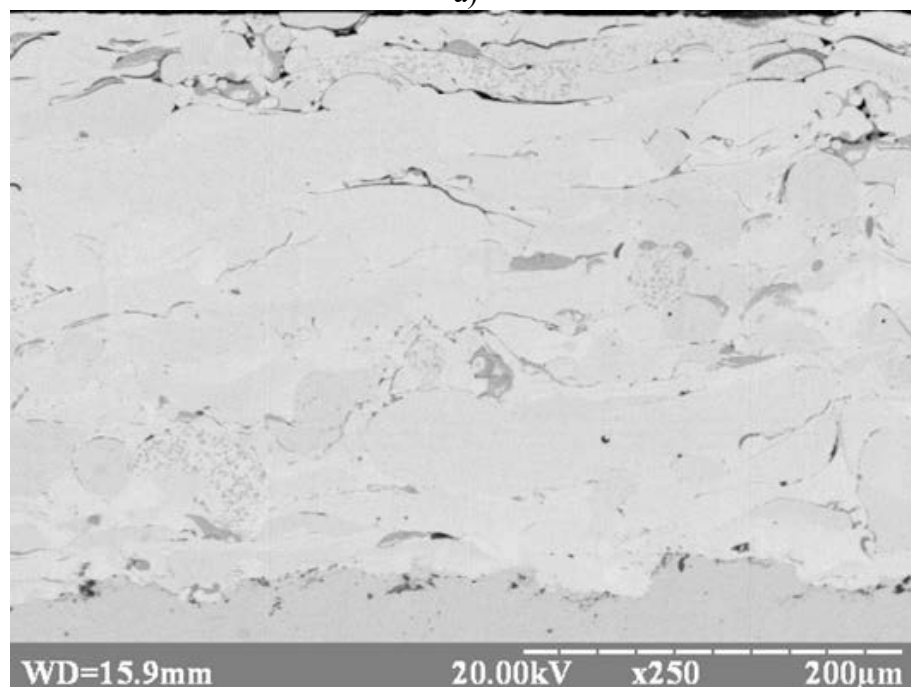
Результати хімічного та дифрактометричного аналізу покриттів показали, що нанодисперсні модифікатори TiO_2 та SiO_2 при плазовому напиленні переносяться в покриття і досить рівномірно розподіляються по його об'єму (табл. 3.7, 3.8).

3.4 Дослідження впливу нанодисперсного порошку Al_2O_3 на формування плазових покриттів з самофлюсівних порошків

Для оцінки якості проведеного етапу напилення модифікованих самофлюсівних порошків системи Ni-Cr-B-Si, проведений аналіз мікроструктури покриттів на основі порошку ПГ-10Н-01 з додаванням нанодисперсного Al_2O_3 , який представлений на рис. 3.29–3.31.



a)



б)

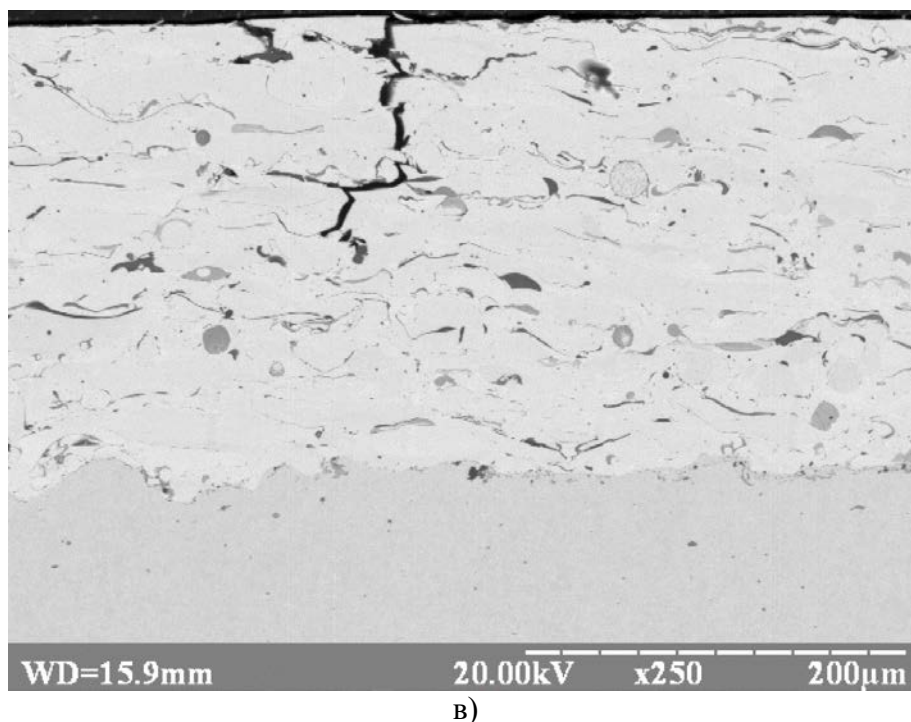
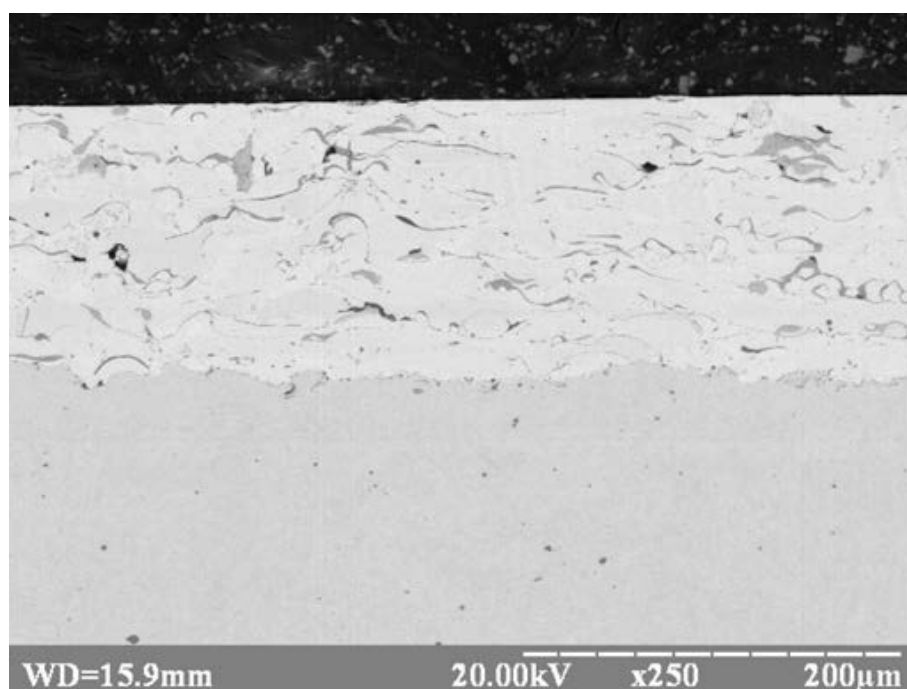


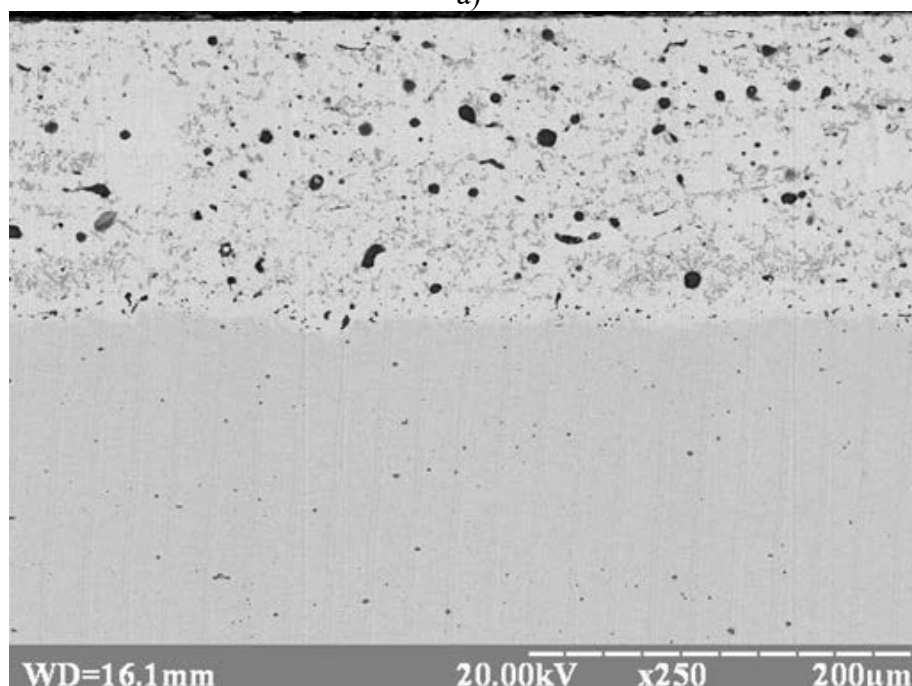
Рис. 3.29. Мікроструктура плазмового покриття системи Ni-Cr-B-Si (а), при додаванні 1,5 об.% (б) та 5 об.% (в) нанодисперсного порошку Al_2O_3

Наведена металографія (рис. 3.29) ілюструє зміни в мікроструктурі самофлюсівних покриттів внаслідок додавання нанодисперсного порошку Al_2O_3 . В результаті модифікування порошку нанодисперсними частинками Al_2O_3 у кількості 1,5 об.% мікроструктурний аналіз показав щільну та високо однорідну будову покриття з мінімальною кількістю дефектів в зоні адгезійного контакту, при цьому кількість пор значно зменшується, що підтверджується металографією (рис. 3.29, б). Збільшення кількості Al_2O_3 до 5 об.% призводить до несплавлення частинок, утворення по границях зерен не суцільних ділянок значної протяжності до 10 мкм, збільшення пористості та мікротріщин, які розповсюджуються від поверхні вглиб до основи (рис. 3.29, в).

Мікроструктури оплавлених та не оплавлених самофлюсівних покриттів системи Ni-Cr-B-Si на основі порошку ПГ-10Н-01 представлені на рис. 3.30



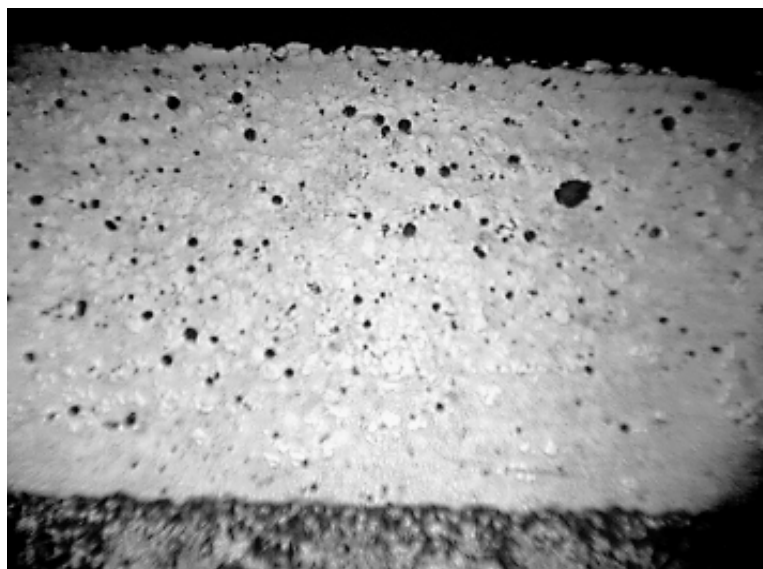
а)



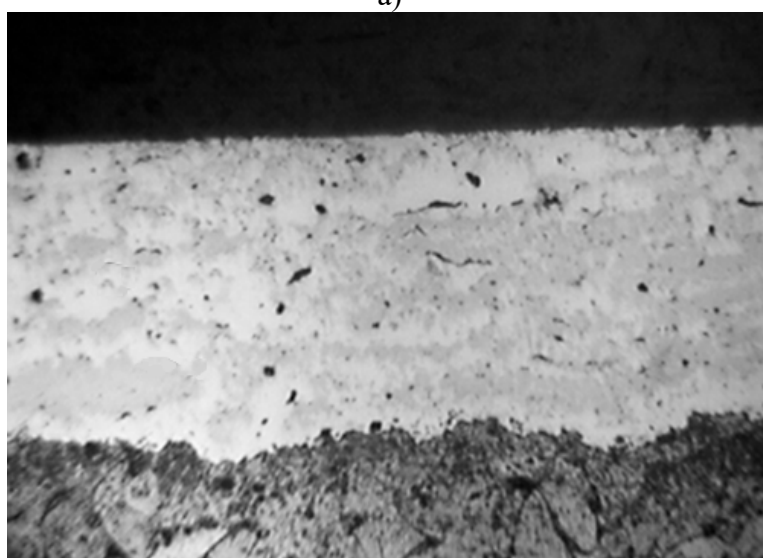
б)

Рис. 3.30. Мікроструктура плазмового покриття системи Ni-Cr-B-Si з додаванням 1,5об.% Al_2O_3 до (а) та після оплавлення (б) (x250)

На рис. 3.31 наведено мікроструктури плазмового покриття системи Ni-Cr-B-Si з порошку ПГ-10Н-01 після оплавлення з утворенням перехідних шарів.



а)



б)



в)

Рис. 3.31. Мікроструктура плазмового покриття з порошку системи Ni-Cr-B-Si після оплавлення та травлення електролітичним способом: а – Ni-Cr-B-Si, б – Ni-Cr-B-Si + 1 % Al_2O_3 , в – Ni-Cr-B-Si + 5 % Al_2O_3

Через наявність у складі порошку висококорозійних елементів, виявлення перехідної зони стало можливим після травлення у хлористому ангідриді. Зміни, пов'язані із введенням нанодисперсних частинок в покриття, у значному ступені впливають на процеси утворення та росту перехідних шарів, що призводять до змін механічних властивостей композиційних матеріалів в цілому [204]. Внаслідок недовготривалості процесу оплавлення, перехідна зона має незначну довжину 10–15 мкм. Однак цього часу достатньо для зняття залишкових напружень, збільшенню щільності та здійсненню сплавлення покриття з основою [205], що проявляється у розчиненні меж поверхневих зерен і проникненні матеріалу покриття у поверхневі шари (рис. 3.31, в). Після оплавлення пори в результаті процесів коалесценції та коагуляції приймають округлу форму (рис. 3.30, б).

Результати мікроаналізу хімічного складу оплавлених та не оплавлених плазмових покриттів системи Ni-Cr-B-Si з модифікованого порошку ПГ-10Н-01 в окремих ділянках, проведеного за допомогою мікроаналізатора РЕМ 106і, наведено на рис. 3.32, 3.33 та у табл. 3.8, 3.9.

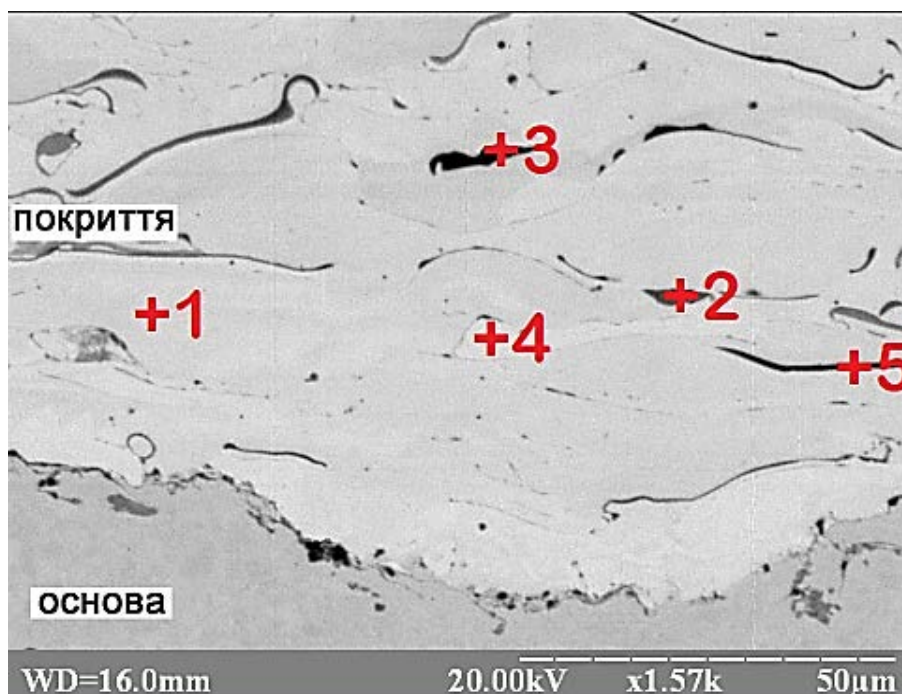


Рис. 3.32. Мікроструктура покриття системи Ni-Cr-B-Si при додаванні 1,506.% Al_2O_3

Таблиця 3.8

Хімічний склад покриття з порошку Ni-Cr-B-Si+1,5% Al₂O₃

Точки Елементи, об.%	1	2	3	4	5
Ni	83,73	48,35	64,48	87,74	71,98
Cr	12,45	33,32	20,21	7,36	20,6
Fe	2,82	16,43	12,16	4,58	4,38
Si	0,99	0,75	1,64	0,26	1,06
Al	–	1,15	1,52	0,06	1,98

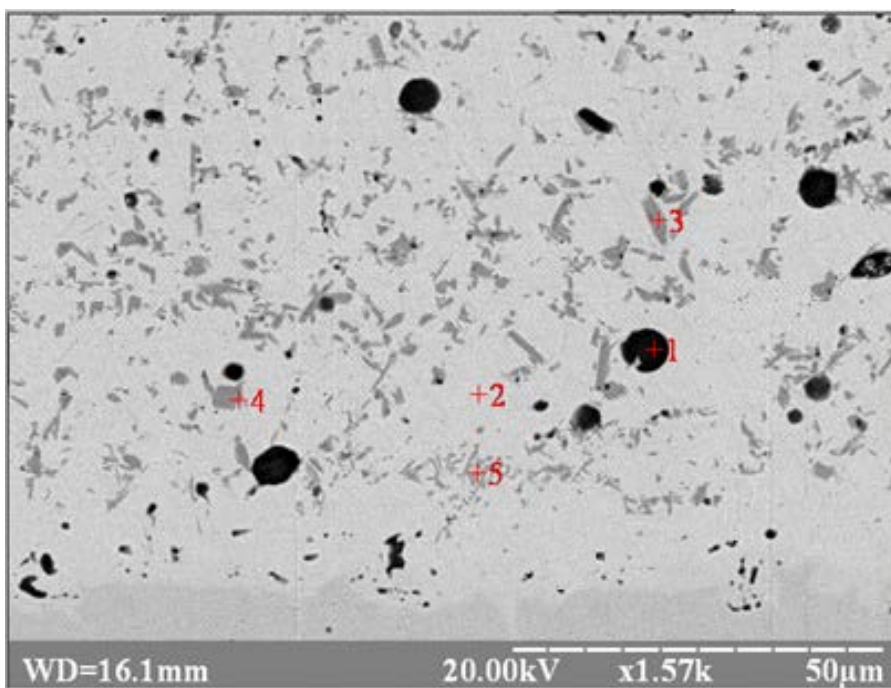


Рис. 3.33. Мікроструктура оплавленого покриття системи Ni-Cr-B-Si при додаванні 1,5об.% Al₂O₃

Таблиця 3.9

Хімічний склад оплавленого покриття з порошку Ni-Cr-B-Si+1,5% Al₂O₃

Точки Елементи, об.%	Перехідна зона	Точки				
		1	2	3	4	5
Ni	5,49	74,37	83,47	78,36	69,25	76,21
Fe	94,00	5,88	5,61	2,83	5,2	3,42
Cr	0,33	13,86	9,75	17,02	23,3	19,01
Si	0,19	3,96	1,09	0,16	0,84	0,61
Al	–	1,93	0,08	1,63	1,41	0,74

Результати хімічного аналізу свідчать про нерівномірний розподіл елементів в структурі покриття, зокрема алюміній, в основному зосереджено у

темних включеннях покриття (точки 3, 5 рис. 3.32), а після оплавлення у неметалевих включеннях округлої форми збагачених кремнієм (точка 1 рис. 3.33). Також алюміній присутній на границях зерен збагачених нікелем (світло-сірі ділянки, точка 4 рис. 3.33) та хромом (темно-сірі ділянки, точка 3 рис. 3.33). На основі цих даних можна побічно констатувати наявність та розподілення в покритті нанодисперсних частинок Al_2O_3 .

Після оплавлення формувалась структура покриття у вигляді матриці твердого розчину на основі нікелю з включенням фаз збагачених хромом (темні ділянки), при цьому також відбувались процеси коалесценції та коагуляції неметалевих включень з максимальною кількістю кремнію до 4% та алюмінію до 2% (спектр 1, рис. 3.33).

Мікротвердість

На рис. 3.34 представлені результати досліджень мікротвердості оплавлених та не оплавлених самофлюсівних покриттів системи Ni-Cr-B-Si з порошків модифікованих нанодисперсним Al_2O_3 у кількості 0,2, 1, 1,5 та 5 об.%.

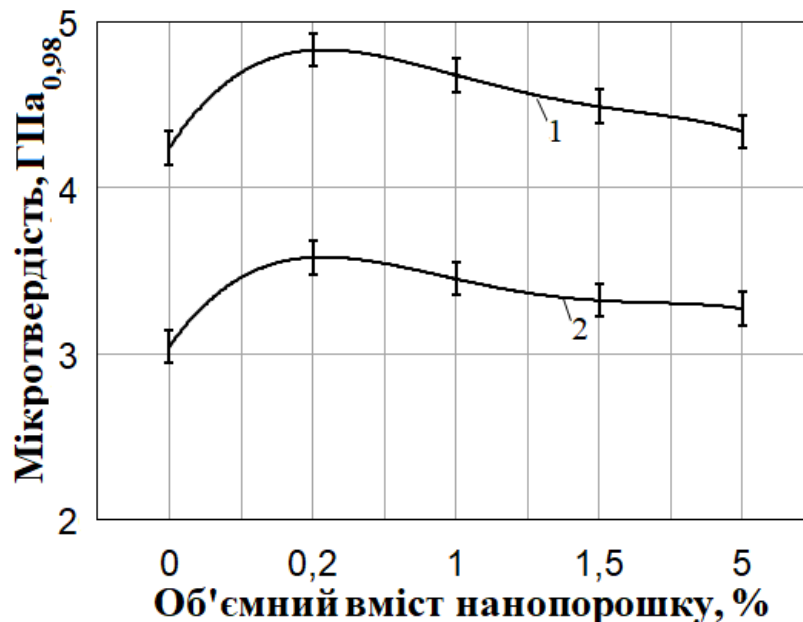


Рис. 3.34. Мікротвердість плазмових покриттів системи Ni-Cr-B-Si: 1 – без оплавлення;
2 – оплавлення покриття при 1050 °C

Максимальне збільшення мікротвердості самофлюсівних покриттів на 1 од. ГПа зафіксовано при додаванні нанодисперсного порошку Al_2O_3 у кількості 0,2–1,0 об.% без оплавлення. Додаткове оплавлення отриманого покриття

призводило до падіння мікротвердості з 4,8 до 3,5 ГПа_{0,98}, що пояснюється покращенням структури, зниженням залишкових напружень та відповідними фазовими перетвореннями.

Додатковим доказом присутності нанодисперсних частинок в покриттях є дифрактограми плазових самофлюсівних покриттів системи Ni-Cr-B-Si з порошків модифікованих Al₂O₃, які наведені на рис. 3.35.

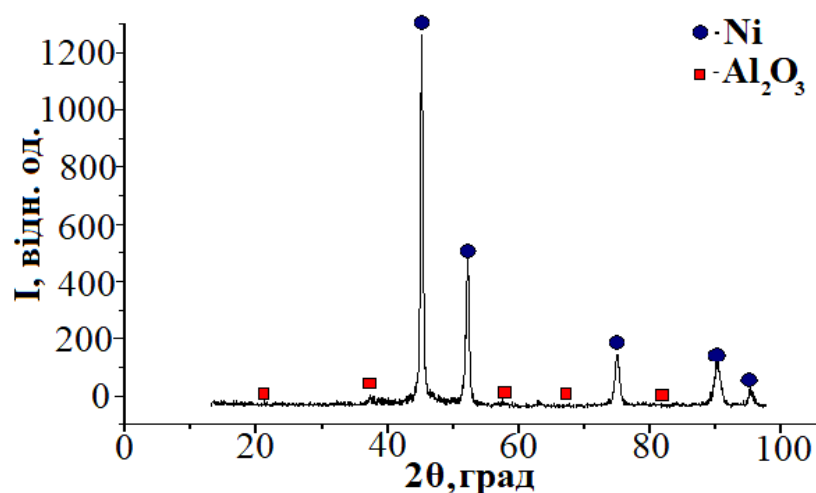


Рис. 3.35. Дифрактометричний аналіз плазового самофлюсівного покриття системи Ni-Cr-B-Si з добавкою нанодисперсного порошку Al₂O₃

Наявність на дифрактограмах з'єднань Al₂O₃ лише у фоновому вигляді (рис. 3.35), пояснюється використанням у якості модифікатора аморфного оксиду алюмінію, кристалічні ґратки якого майже не помітні для рентгенівського променя дифрактометра. Також було виявлено, що завдяки високим температурам плазового струменя в покриттях після процесу розпилення відбуваються зміни фазового складу порівняно з вихідним напилюваним порошком.

Висновки до розділу 3:

1. Регулююча магнітна система дозволяє повніше використовувати енергію плазового струменя для нагрівання та прискорення потоку дисперсного матеріалу, за рахунок стабілізації довжини дуги, шляхом прив'язки останньої до торця змінного виносного аноду та можливості збільшення витрат газу з 0,16 до 0,20 м³/год, без переходу в турбулентний режим напилення та відриву дуги, в порівнянні з напиленням без соленоїда.

2. Встановлені раціональні технологічні режими плазмового напилення модифікованих порошків на основі дослідження стабільності горіння дуги, визначення ВАХ, КВМ та отримання рівняння регресії, що встановлює взаємозв'язок між робочими параметрами плазмотрону та міцністю зчеплення покриттів: струм дуги 85–95 А, напруга на дузі 30–40 В, струм соленоїда 4–5 А, положення соленоїда відносно сопла 6–8 мм, витрати плазмоутворювального газу 0,18–0,2 м³/год, витрати порошку 2 кг/год, дистанція напилення 100–150 мм.

3. В результаті модифікування самофлюсівного порошку системи Ni-Cr-B-Si (ПГ-10Н-01) нанодисперсними частинками Al₂O₃ у кількості 1,5 об.% мікроструктурний аналіз показав щільну та високо однорідну будову покриття з мінімальною кількістю дефектів в зоні адгезійного контакту і зменшенні кількості пор.

4. Встановлено, що наявність нанодисперсних порошків сприяє формуванню ділянок з підвищеною адгезійно міцністю, внаслідок чого відбувається зменшення сітки мікротріщин та пористості до 3–6 % в окремих ділянках плазмових покриттів, завдяки кращому проплавленню керамічного ядра.

РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ НАНОДИСПЕРСНИХ ПОРОШКІВ НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛАЗМОВИХ ПОКРИТТІВ

4.1 Дослідження впливу нанодисперсних порошоків TiO_2 та SiO_2 на корозійну стійкість та міцність зчеплення покриттів на основі кераміки

Корозійна стійкість керамічних покриттів

У роботі досліджувалися покриття, отримані плазмовим напиленням порошку оксиду алюмінію модифікованого нанодисперсними оксидами TiO_2 або SiO_2 . Процес модифікації проводили шляхом механохімічної обробки у планетарному кульовому млині, згідно методикою описаною у пункті 2.2.

Застосування у якості корозійностійкого покриття саме оксиду алюмінію є доцільним, оскільки він не бере участі в електродних процесах [206]. Використання ж невеликої кількості (0,5–5 об.%) TiO_2 у якості домішок, завдяки практично ідентичному з оксидом алюмінію коефіцієнту термічного розширення, забезпечує взаємозв'язок частинок оксиду алюмінію з подальшими шарами і зменшення внутрішніх напружень в покритті. Відомо також, що титан, здатний змочувати поверхню оксидів з утворенням перехідних шарів, шляхом розчинення кисню в титані, що підтверджують термодинамічні розрахунки [207].

Дослідження корозійної стійкості покриттів проводилися по методиці п. 2.5. При проведенні корозійних випробувань плазмових покриттів досліджувався вплив на поляризаційний опір складу модифікованого порошку, а саме кількості в ній нанодисперсних складових. Проведений металографічний аналіз показав, що плазмові покриття при напиленні модифікованих порошоків, мають значно меншу пористість (3–6%) та однорідність, порівняно з покриттям з оксиду алюмінію (10% і вище).

Залежності поляризаційного опору від часу вимірювання, отриманих керамічних плазмових покриттів при випробуваннях в 7% H_2SO_4 і 10% HCl , представлені на рис. 4.1, 4.3, 4.4.

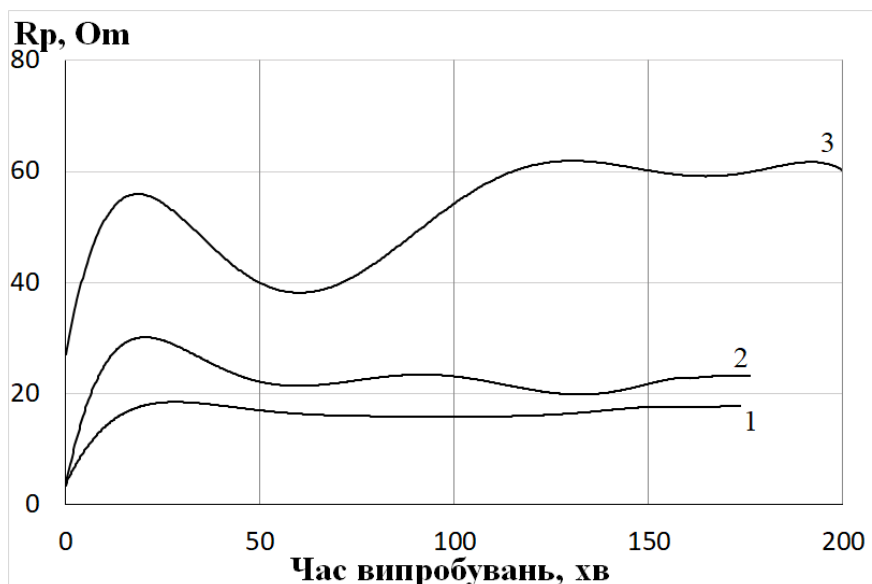


Рис.4.1. Залежність поляризаційного опору від часу випробування в 7% розчині H_2SO_4 :

1 – Al_2O_3 ; 2 - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{TiO}_2$; 3 - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1,5\% \text{TiO}_2$

Покриття на основі оксиду алюмінію з нанодисперсним TiO_2 у середовищі 7% H_2SO_4 , показали вищі значення, в порівнянні з покриттями з оксиду алюмінію. Так, R_p покриття з порошку $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5$ об. % TiO_2 склав 20-30 Ом, $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1,5$ об. % TiO_2 – 50-60 Ом, а покриття з оксиду алюмінію без нанодисперсного порошку – 15-18 Ом. При цьому стабільніші показники спостерігалися при вмісті 0,5 об. % TiO_2 , ніж при 1,5 об. %, а головним чином ці покращення корозійної стійкості відбулися завдяки зменшенню кількості зв'язаних пор в покриттях. При цьому кислота, що проникала через них, руйнувала метал основи з утворенням локальних осередків корозії під покриттям. Механізм подібної корозії (рис. 4.2), був описаний в роботі [181] при випробуванні зразків з покриттям Al_2O_3 у киплячому 5%-му розчині HCl .



Рис. 4.2. Корозія металевої основи з керамічним покриттям і підшаром [181]

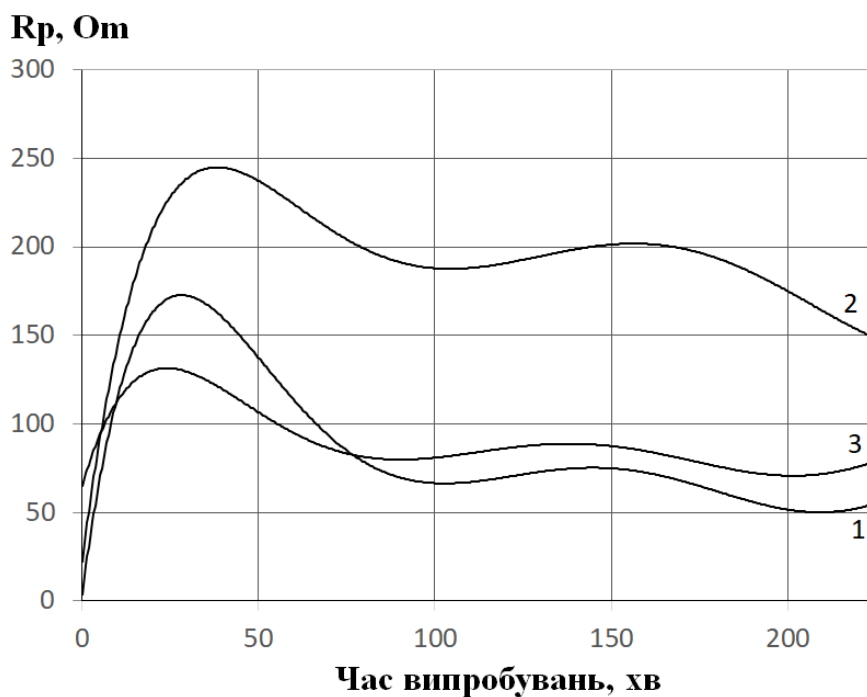


Рис.4.3. Залежність поляризаційного опору від часу випробування в 10% розчині HCl :

1 – Al_2O_3 ; 2 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{TiO}_2$; 3 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1,5\% \text{TiO}_2$

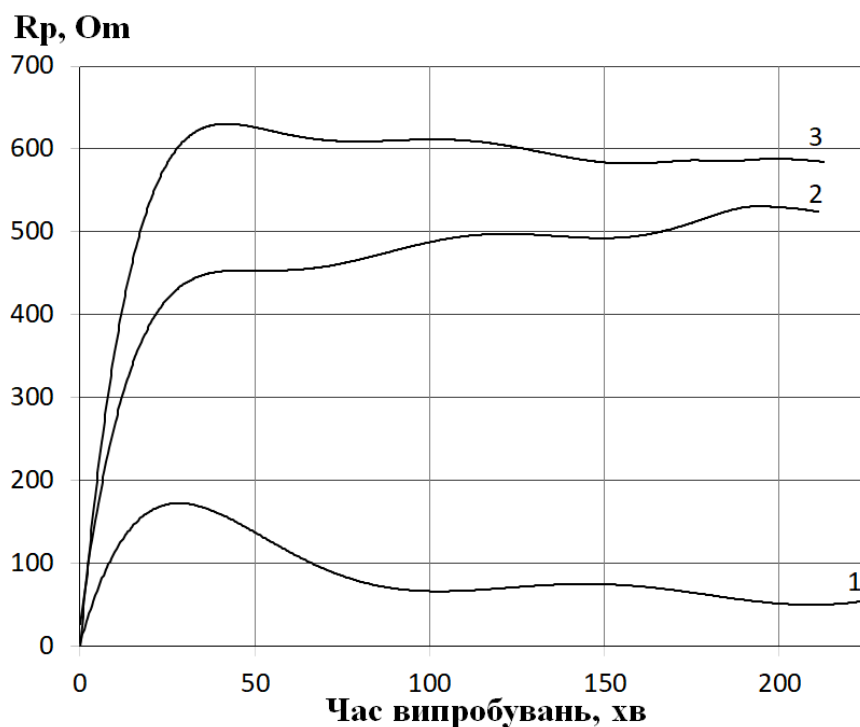


Рис.4.4. Залежність поляризаційного опору від часу випробування в 10% розчині HCl :

1 – Al_2O_3 ; 2 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{SiO}_2$; 3 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1,5\% \text{SiO}_2$

В покриттях з порошку оксиду алюмінію модифікованого 0,5 об.% нанодисперсним TiO_2 у середовищі 10% HCl (рис. 4.3), R_p з початком процесу окислення був на рівні 130 Ом і леше через 80 хв перевищило значення для покриття з оксиду алюмінію без домішок. Після процесу стабілізація R_p цих

покриттів склало 90 Ом. Це головним чином пояснюється здатністю титану до пасивації в кислотах.

Помітне підвищення R_p на 50% спостерігається при заміні TiO_2 на SiO_2 у якості модифікатора, що пояснюється більшою стійкістю кремнію в соляній кислоті. Найменшою пористістю (3–5%) і найкращою корозійною стійкістю в розчинах кислот має покриття на основі порошку оксиду алюмінію модифікованого нанодисперсним SiO_2 . Як видно з рис. 4.3, 4.4, поляризаційний опір для всіх видів покриттів в 10% HCl стабілізувався через 20–40 хв. Це значення може бути критерієм корозійної стійкості при порівняльних випробуваннях.

Проте підвищення поляризаційного опору більшою мірою залежить не від матеріалу покриття, а від товщини напиленого шару, що на пряму пояснюється зниженням кількості зв'язаних пор і узгоджується з літературними даними про захисну здатність інших видів покриттів [184, 207]. Однак нанесення плазмового покриття більшої товщини, сприяє підвищенню залишкових напружень, які суттєво впливають на адгезійну міцність – зменшуючи її. На основі цих даних, була визначена раціональна товщина плазмового покриття, в діапазоні 200–250 мкм.

Використання модифікованих порошків приводить до утворення довкола частинок кераміки ділянок з підвищеним адгезійним зв'язком, що сприяє формуванню щільного покриття, добре зчепленого з основою. Таке покриття має підвищені корозійні і механічні властивості. У металокерамічному покритті за рахунок композиційної будови під впливом агресивного середовища утворюється безліч мікрогальванічних елементів, які стимулюють електрохімічні і хімічні реакції. Композиційне покриття виконує роль дифузійного бар'єру, запобігаючи доступу агресивного середовища до металу, а його компонентний склад і структура визначають його корозійну поведінку в цілому.

Проведені випробування за визначенням поляризаційного опору зразків з напиленими покриттями в розчинах сірчаної і соляної кислот, свідчать про раціональне значення додавання нанодисперсних модифікаторів в діапазоні

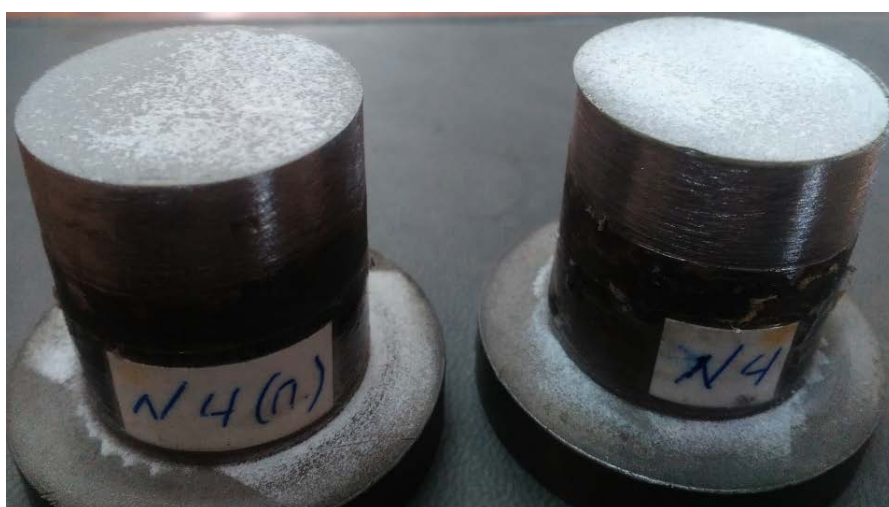
1,5 об.%. Застосування саме модифікованих порошків для плазмового напилення підвищує комплекс фізико-механічних характеристик захисних покриттів, зокрема, пористість, щільність та корозійну стійкість.

Міцність зчеплення керамічних покриттів з основою

Для отримання захисних покриттів, що відповідають широкому спектру вимог, застосовували керамічний порошок оксиду алюмінію з введення до його матриці нанодисперсної модифікуючої добавки TiO_2 [192]. Визначення міцності зчеплення плазмових покриттів з основою проводили згідно з методикою описаною в пункті 2.5. Зальний вид зразків до та після випробувань на відрив наведено на рис. 4.5, на зсув рис. 4.6.



а)



б)

Рис. 4.5. Зразки для випробування на міцність зчеплення покриттів на відрив до (а), та після проведення експерименту (б)



Рис. 4.6. Зразки після випробування на міцність зчеплення покриттів на зсув

Значення випробувань на відрив та зсув керамічних покриттів наведені в табл. 4.1–4.6.

Таблиця 4.1

Випробування міцності зчеплення покриття з порошку Al_2O_3 на відрив

Назва	Навантаження, (дН)	Діаметр кола(d), (мм)	Прискорення вільного падіння (g), (м/с ²)
Значення	803±2	25	9,8

$$P = \frac{803 \cdot 9,8}{3,14 \cdot \frac{25^2}{4}} = 16,03 \approx 16 \frac{\text{Н}}{\text{мм}^2} = 16 \cdot 10^6 \text{Па} = 16 \text{МПа}$$

Таблиця 4.2

Випробування міцності зчеплення покриття з порошку $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{TiO}_2$ на відрив

Назва	Навантаження, (дН)	Діаметр кола (d), (мм)	Прискорення вільного падіння (g), (м/с ²)
Значення	917±2	25	9,8

$$P = \frac{917 \cdot 9,8}{3,14 \cdot \frac{25^2}{4}} = 18,33 \approx 18 \frac{\text{Н}}{\text{мм}^2} = 18 \cdot 10^6 \text{Па} = 18 \text{МПа}$$

Таблиця 4.3

Випробування міцності зчеплення покриття з порошку $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1,5\% \text{TiO}_2$ на відрив

Назва	Навантаження, (дН)	Діаметр кола (d), (мм)	Прискорення вільного падіння (g), (м/с ²)
Значення	1026±2	25	9,8

$$P = \frac{1026 \cdot 9,8}{3,14 \cdot \frac{25^2}{4}} = 20,49 \approx 20 \frac{\text{Н}}{\text{мм}^2} = 20 \cdot 10^6 \text{Па} = 20 \text{МПа}$$

Таблиця 4.4

Випробування міцності зчеплення покриття з порошку Al_2O_3 на зсув

Назва	Навантаження, (дН)	Довжина деталі (а), мм	Ширина деталі (b), мм
Значення	5560 ± 1	28	18

$$S = 28 * 18 = 504 \text{ мм}^2$$

$$P = \frac{5560 * 9,8}{504} = 108,11 \frac{\text{Н}}{\text{мм}^2} \approx 108 \frac{\text{Н}}{\text{мм}^2} = 108 * 10^6 \text{ Па} = 108 \text{ МПа}$$

Таблиця 4.5

Випробування міцності зчеплення покриття з порошку $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{TiO}_2$ на зсув

Назва	Навантаження, (дН)	Довжина деталі (а), мм	Ширина деталі (b), мм
Значення	5706 ± 1	27	18

$$S = 27 * 18 = 486 \text{ мм}^2$$

$$P = \frac{5706 * 9,8}{486} = 115,05 \frac{\text{Н}}{\text{мм}^2} \approx 115 \frac{\text{Н}}{\text{мм}^2} = 115 * 10^6 \text{ Па} = 115 \text{ МПа}$$

Таблиця 4.6

Випробування міцності зчеплення покриття з порошку $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1,5\% \text{TiO}_2$ на зсув

Назва	Навантаження, (дН)	Довжина деталі (а), мм	Ширина деталі (b), мм
Значення	6348 ± 1	28	18

$$S = 28 * 18 = 504 \text{ мм}^2$$

$$P = \frac{6348 * 9,8}{504} = 123,43 \frac{\text{Н}}{\text{мм}^2} \approx 123 \frac{\text{Н}}{\text{мм}^2} = 123 * 10^6 \text{ Па} = 123 \text{ МПа}$$

Результати проведених випробувань на міцність зчеплення покриттів з основою (табл. 4.1–4.6), свідчать про зростання показників адгезійної міцності при збільшенні концентрації нанодисперсного порошку TiO_2 . Цими даними було підтверджено, що введення невеликої кількості об'ємних співвідношень нанодисперсних компонентів до складу напилюваних порошків впливає на властивості поверхні зразків, більшою мірою, як модифікатори 1-го роду. За рахунок їх високої поверхнової енергії вони відіграють роль поверхнево активних речовин (ПАР) покращуючи взаємодію з поверхнею, забезпечуючи тим самим підвищення адгезійних зв'язків між частинками. Збільшення ж товщини плазмового покриття, призводить до зменшення міцності зчеплення через

неминуче накопичення залишкових напружень в металокерамічному покритті, що дозволяє визначити раціональну його товщину в діапазоні 200–250 мкм.

4.2 Дослідження впливу нанодисперсного порошка Al_2O_3 на зносостійкість та термічну стабільність покриттів на основі самофлюсівних порошків

Зносостійкість самофлюсівних покриттів системи Ni-Cr-B-Si

Триботехнічні випробування зразків на зношення тертям проводили на машині тертя СМЦ-2 (принцип роботи якої описано в пункті 2.5), що дозволило визначити вплив нанодисперсних оксидів на зносостійкість плазмових самофлюсівних покриттів системи Ni-Cr-B-Si (ПГ-10Н-01) (рис. 4.7-4.12).

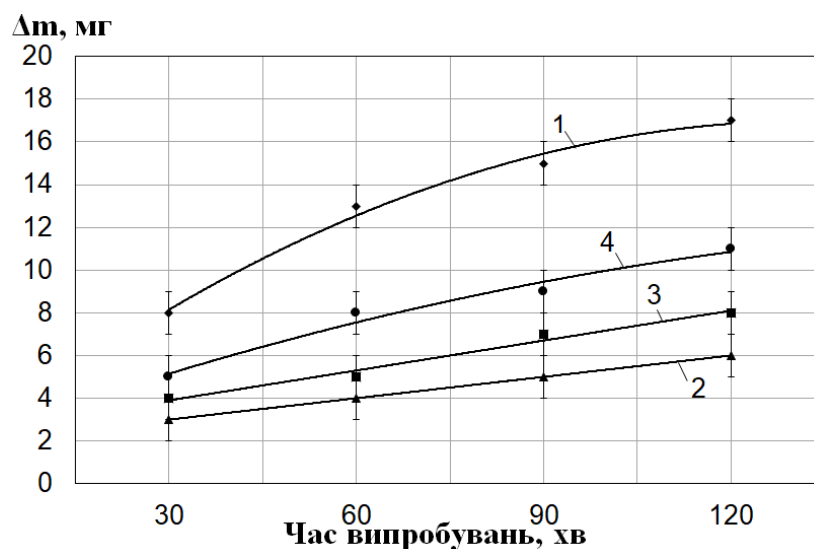


Рис. 4.7. Кінетика зношування плазмових покриттів з порошку системи Ni-Cr-B-Si:

1- Ni-Cr-B-Si; 2- Ni-Cr-B-Si+0,2% Al_2O_3 ; 3- Ni-Cr-B-Si+1% Al_2O_3 ; 4- Ni-Cr-B-Si+5% Al_2O_3

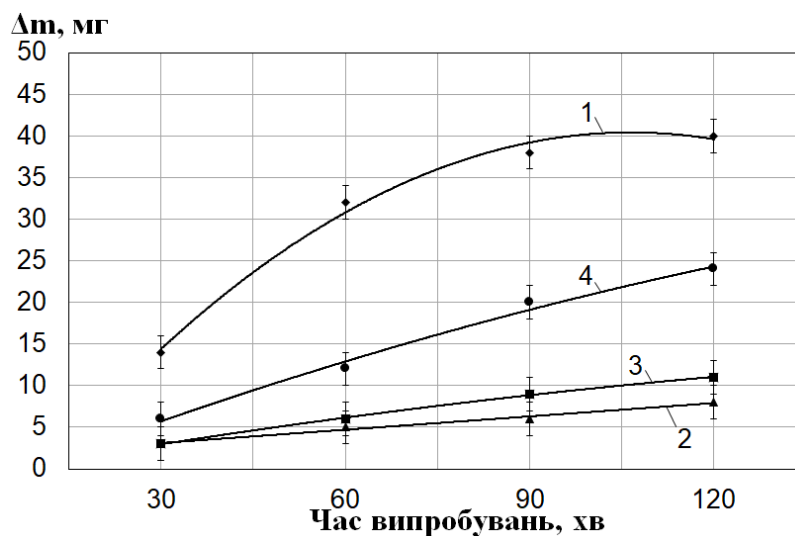


Рис. 4.8. Кінетика зношування плазмових покриттів з порошку системи Ni-Cr-B-Si після

оплавлення: 1- Ni-Cr-B-Si; 2- Ni-Cr-B-Si+0,2% Al_2O_3 ;

3- Ni-Cr-B-Si+1% Al_2O_3 ; 4- Ni-Cr-B-Si+5% Al_2O_3

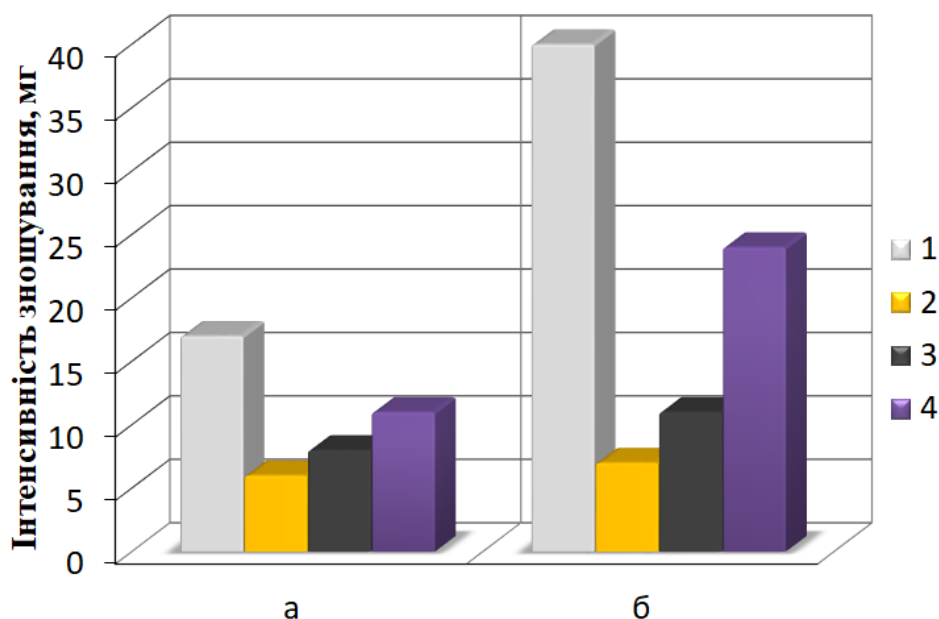


Рис. 4.9. Інтенсивність зношування плазмових покриттів з порошку системи Ni-Cr-B-Si, час випробувань 150 хв: а – без оплавлення; б – з оплавленням 1050°C, 1- Ni-Cr-B-Si; 2- Ni-Cr-B-Si +0,2% Al₂O₃; 3- Ni-Cr-B-Si+1% Al₂O₃; 4- Ni-Cr-B-Si+5% Al₂O₃

Результати випробувань на тертя по втраті маси покриттів з модифікованого самофлюсівного порошку системи Ni-Cr-B-Si (ПГ-10Н-01), свідчать про максимальне збільшення зносостійкості покриттів при концентрації нанодисперсного порошку Al₂O₃ у кількості 0,2 об.%. Після тертя впродовж 2 годин втрата маси зразків без нанодисперсних модифікаторів збільшилась у 2,8 рази (рис. 4.7), а після оплавлення цих самофлюсівних покриттів у 5,7 рази (рис. 4.8). При цьому додавання нанодисперсного порошку Al₂O₃ дозволяє зберігати високі показники зносостійкості (6–8 мг за 120 хв) самофлюсівних покриттів навіть після їх оплавлення, хоча показники мікротвердості істотно падають з 4,8 до 3,5 ГПа_{0,98}. В інших випадках чітко спостерігається кореляція між мікротвердістю та зносостійкістю напилених покриттів. Загалом результати зносостійкості покриттів при додаванні нанодисперсних домішок досягають рівня широко відомого порошку ПС-12НВК-01.

Отримані залежності дозволили не тільки оцінити кінетику зношування покриттів з самофлюсівного порошку, але і рівень їх зносостійкості в цілому. Цими даними було підтверджено, що при напиленні, також як і при наплавленні та зварюванні, введення об'ємних співвідношень нанодисперсних компонентів впливає на властивості литого металу та поверхні зразків. Особливий стан

нанодисперсних порошків проявляється за рахунок високої дисперсності (5–41 нм), наявності на поверхні частинок розвинених, вільних зв'язків, які активуються при високих температурах в умовах плазмового напилення. Як наслідок, збільшується поверхнева енергія, можлива реалізація механізмів модифікування 1-го та 2-го роду, хімічної взаємодії між компонентами та дисперсійного зміцнення покриття. Таким чином, підтверджено позитивний вплив об'ємних співвідношень нанодисперсного порошку Al_2O_3 на зносостійкість самофлюсівних покриттів системи Ni-Cr-B-Si (ПГ-10Н-01) в умовах абразивного зношування.

Наявність таких фізичних явищ, які можуть протікати під час формування покриттів забезпечує комплексне підвищення фізико-механічних характеристик (міцність зчеплення, мікротвердість, пористість) та експлуатаційних властивостей (зносо-, корозійна стійкість та стійкість покриття до термоциклювання), незважаючи на те, що вміст нанодисперсних порошків складає всього декілька відсотків від загального об'єму.

Термоциклювання самофлюсівних покриттів

Покриття на основі самофлюсівного порошку системи Ni-Cr-B-Si (ПГ-10Н-01) модифікованого нанодисперсним Al_2O_3 піддавались випробовуванням на жаростійкість шляхом термоциклювання. Зразки з напиленим покриттям нагрівались в муфельній печі до температури 850 ± 20 °С, після чого різко охолоджувались у воді. Оскільки згідно роботи [208] максимальна кількість дефектів в покриттях на никелевій основі спостерігається вже після перших 50 циклів, а при подальшому проведенню експерименту знижується швидкість зростання тріщин і як наслідок відшарувань покриттів, то для експрес оцінювання цієї характеристики обрана вказана кількість термоциклів.

Фотознімки зразків після термоциклічних випробувань наведені на рис. 4.10, хімічний склад поверхні зразків після рентгенофлуорисцентного аналізу, показаний в табл. 4.8.

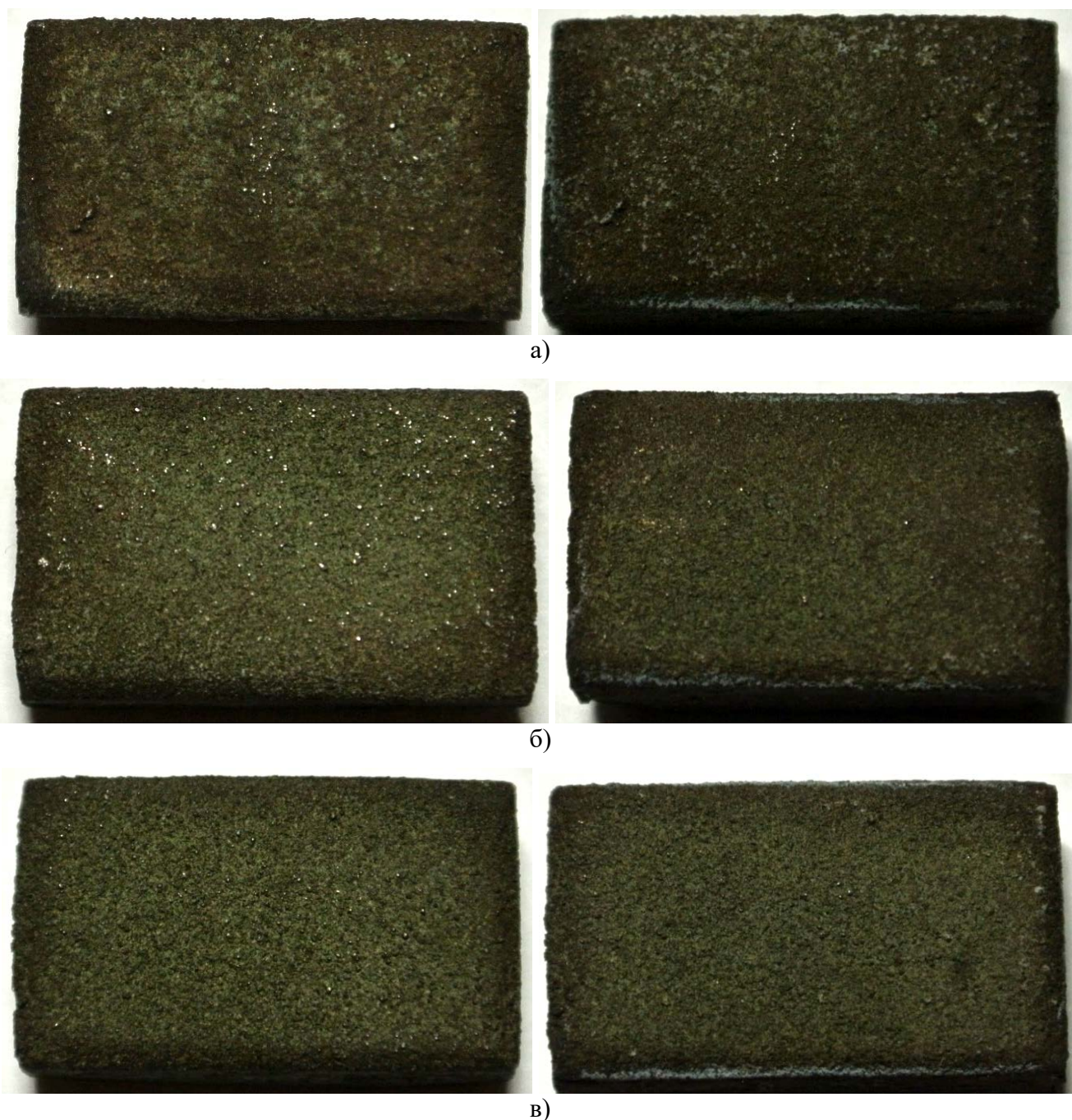


Рис. 4.10. Зразки з плазмовим покриттям на основі порошку системи Ni-Cr-B-Si після термоциклічних випробувань: ліворуч – 15 термоциклів; праворуч – 50 термоциклів:
а – Ni-Cr-B-Si; б – Ni-Cr-B-Si + 0,2об.% Al_2O_3 ; в – Ni-Cr-B-Si + 1,5об.% Al_2O_3

Таблиця 4.7

Хімічний склад плазмових покриттів на основі самофлюсівного порошку системи Ni-Cr-B-Si після 50 термоциклів

Елементи,% Покриття	Ni	Cr	Si	Fe	Al
Ni-Cr-B-Si	72.237±0.349	12.489±0.149	7.242±0.355	5.954±0.089	–
Ni-Cr-B-Si+0,2% Al_2O_3	65.621±0.564	15.531±0.152	7.927±0.407	5.779±0.065	0.381±0.561
Ni-Cr-B-Si +1% Al_2O_3	69.888±0.525	14.510±0.165	6.763±0.339	5.973±0.087	1.110±0.591
Ni-Cr-B-Si+1,5% Al_2O_3	73.240±0.489	15.259±0.154	2.804±0.248	6.046±0.082	1.819±0.700

В результаті проведених випробувань на термоциклювання, можна зробити висновок, що всі покриття витримали 50 термоциклів без відшарувань. При цьому, покриття без додавання нанодисперсного порошку Al_2O_3 вже після перших 15 циклів мали істотні потемніння, а після 50 циклів сильно окиснену і пошкоджену поверхню (рис. 4.10, а). Хімічний аналіз покриттів показав, що нанодисперсний модифікатор Al_2O_3 при плазмовому напиленні переноситься в покриття та не вигорає під час проведення випробувань на жаростійкість (табл. 4.7).

4.3 Рекомендації до практичного застосування плазмових покриттів з модифікованих порошків

У результаті досліджень покриттів на основі модифікованих самофлюсівних та керамічних порошків отриманий висновок про їх високу зносо- та корозійну стійкість і покращені показники міцності зчеплення. При плазмовому напиленні ламінарним плазмотроном з винесеним анодом, що додатково оснащений соленоїдом та заданих режимних параметрах, розроблені покриття на основі порошку оксиду алюмінію модифікованого нанодисперсними TiO_2 або SiO_2 , забезпечують високу міцність зчеплення з металевою основою та підвищену корозійну стійкість в умовах дії агресивних середовищ, в порівнянні з не модифікованими порошками. В свою чергу, покриття на самофлюсівній основі з порошку системи Ni-Cr-B-Si модифікованого нанодисперсним Al_2O_3 , показали високу зносостійкість в умовах тертя металу по металу та стійкість до термоциклічних навантажень.

Результати роботи самофлюсівних покриттів з модифікованих порошків були опробовані на «Київському заводі суднобудування та судноремонту», при відновленні лопатей змішувача фірми Lodige і робочих поверхонь коліс дробарок (рис. 4.11).



а)



б)

Рис. 4.11. Лопаті змішувача фірми Lodige (а) - до використання, (б) – її частина з покриттям після використання

Напилення проводилось самофлюсівним порошком ПГ-10Н-01 модифікованим 0,2 об.% нанодispersного Al_2O_3 на режимах наведених в таблиці 4.8.

Таблиця 4.8

Режими напилення самофлюсівних модифікованих порошків

Відстань напилення, мм	Струм, А	Напруга, В	Витрати плазмоутворювального газу, м ³ /год
120-140	80	35	0,15-0,16

Розроблена технологія плазмового напилення самофлюсівних порошків системи Ni-Cr-B-Si модифікованого нанодисперсним Al_2O_3 у кількості 0,2 об.%, на деталі лопатей змішувачів та робочі поверхні коліс дробарок, дозволяє отримувати зносо- і жаростійкі покриття з підвищеними показниками міцності зчеплення, які можуть використовуватися на гірничо-збагачувальних комбінатах України. Працюють данні покриття в умовах високих та ударних навантажень під

впливом абразивного зношування. Термін служби обладнання без застосування розробленої технології досягав 1 місяця, після чого воно потребувало реновації та ремонтних робіт. Наразі лопаті з напиленими по розробленій технології покриттями знаходяться в умовах дослідної експлуатації і вже перевищили ресурс роботи вдвічі.

Керамічні покриття на основі модифікованого порошку оксиду алюмінію, пройшли випробування на ПрАТ «Авіакомпанія «Українські вертольоти» при напиленні на струмоізолювальні втулки (рис. 4.12) та у ТОВ «Емаль - Сервіс» для реновації емальованих поверхонь резервуарів для транспортування та збереження агресивних середовищ.

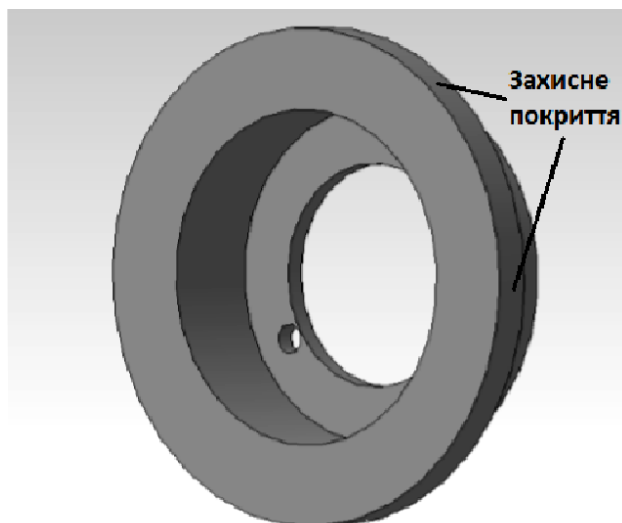
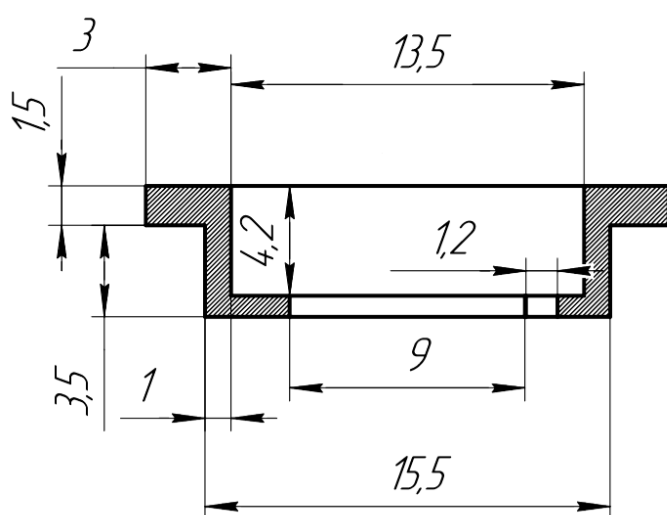


Рис. 4.12. Струмоізолювальна втулка для авіапромисловості



а)



б)

Рис. 4.13. Загальний вигляд ємності для хімічної промисловості (а) та окремих її ділянок з напиленим покриттям

Напилення проводилось керамічним порошком оксиду алюмінію модифікованим 1,5 об.% нанодисперсним TiO_2 на режимах наведених в табл. 4.9.

Таблиця 4.9

Режими напилення керамічних модифікованих порошків

Відстань напилення, мм	Струм дуги, А	Струм соленоїда, А	Положення соленоїда відносно сопла, мм	Напруга, В	Витрати плазмоутворювального газу, м ³ /год
100-150	85-95	4-5	6-8	30-40	0,18-0,19

Розроблена технологія плазмового напилення керамічного порошку оксиду алюмінію модифікованого нанодисперсним TiO_2 у кількості 1,5 об.%, дозволяє отримувати корозійностійкі покриття з підвищеними показниками міцності зчеплення, що працюють в умовах важкої експлуатації та контактують з агресивними середовищами і можуть наноситись на деталі, які використовуються в авіакосмічній та хімічній промисловості.

Висновки до розділу 4:

1. Встановлено, що застосування порошку оксиду алюмінію модифікованого TiO_2 або SiO_2 , сприяє підвищенню міцності зчеплення покриття з основою на 15–20%, мікротвердості на 16–25%, зниженню пористості покриття до 3–6% і підвищенню корозійної стійкості в 2,8 рази та 6 раз, відповідно.

2. Встановлено, що оптимальне значення введення нанодисперсного модифікатора Al_2O_3 до складу самофлюсівного порошку марки ПГ-10Н-01 складає 0,2% об'ємні долі. При цьому мікротвердість зростає на 18–34 % та відбувається підвищення зносостійкості плазмових покриттів у 2,8–5,7 рази. А в результаті проведенних випробувань на термоциклювання можна зробити висновок, що всі покриття витримали 50 термоциклів без відшарувань.

3. Встановлено, що додавання нанодисперсного порошку Al_2O_3 дозволяє зберігати високі показники зносостійкості самофлюсівних покриттів системи Ni-Cr-B-Si після їх оплавлення. Так, в самофлюсівних покриттях без додаванням нанодисперсних модифікаторів зносостійкість після оплавлення падає у 2,1 рази, при використанні модифікованих порошків системи Ni-Cr-B-Si вона залишається на тому ж рівні.

4. Особливий стан нанодисперсних порошків проявляється за рахунок високої дисперсності (5–41 нм), наявності на поверхні частинок розвинених, вільних зв'язків, які активуються при високих температурах в умовах плазмового напилення. Як наслідок, збільшується поверхнева енергія, можлива реалізація механізмів модифікування 1-го та 2-го роду, хімічної взаємодії між компонентами та дисперсійного зміцнення покриття. Наявність таких фізичних явищ, які можуть протікати під час формування покриттів забезпечує комплексне підвищення фізико-механічних характеристик та експлуатаційних властивостей, незважаючи на те, що вміст нанодисперсних порошків складає всього декілька відсотків від загального об'єму.

5. Розроблено технологічні рекомендації для плазмового напилення модифікованих порошків, які забезпечують підвищення зносостійкості, корозійної та термостійкості, адгезійної міцності поверхневих шарів, що працюють в умовах інтенсивного зношування та корозійного впливу.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Встановлені оптимальні параметри й умови механохімічної обробки для модифікації вихідних порошків нанодисперсними Al_2O_3 , TiO_2 та SiO_2 для газотермічних покриттів з підвищеними експлуатаційними властивостями. Без помітного подрібнення частинок основного порошку модифікування самофлюсівного порошку системи Ni-Cr-B-Si та керамічного порошку оксиду алюмінію проводили за частотою обертів 120–125 об/хв в середовищі вакууму $2,5\text{--}5\cdot 10^{-1}$ Па впродовж 6–8 хв.

2. Встановлені раціональні технологічні режими плазмового напилення модифікованих порошків на основі дослідження стабільності горіння дуги, визначення ВАХ, КВМ та отримання рівняння регресії, що встановлює взаємозв'язок між робочими параметрами плазмотрону та міцністю зчеплення покриттів: струм дуги 85–95 А, напруга на дузі 30–40 В, струм соленоїда 4–5 А, положення соленоїда відносно сопла 6–8 мм, витрати плазмоутворювального газу 0,18–0,2 м³/год, витрати порошку 2 кг/год, дистанція напилення 100–150 мм.

3. Встановлені закономірності формування та досліджені фізико-механічні показники плазових покриттів на основі кераміки з порошку оксиду алюмінію при введенні до їх складу 1–1,5 об.% нанодисперсних порошоків TiO_2 та SiO_2 , які полягають у підвищенні однорідності покриття, зменшенні сітки мікротріщин та пористості до 3–6%, що забезпечує підвищення мікротвердості на 38–44%, міцності зчеплення плазових покриттів на 16–25%, корозійної стійкості у середовищі 10% HCl у 2,8 та у 6 разів при застосуванні нанодисперсних порошоків TiO_2 та SiO_2 , відповідно.

4. Досліджений вплив нанодисперсного порошку Al_2O_3 на формування та експлуатаційні властивості плазових покриттів на основі самофлюсівного сплаву системи Ni-Cr-B-Si . На основі експериментальних даних зносостійкості та мікротвердості плазових покриттів, встановлений раціональний вміст нанодисперсного Al_2O_3 у вихідному самофлюсівному порошку системи Ni-Cr-B-Si на рівні 0,2–1,0 об.%, при цьому зносостійкість покриттів зростає у 2,8–5,7 рази; мікротвердість підвищується на 18–34%; термостійкість досягає 50 циклів без помітних відшарувань та зміни хімічного складу.

5. Встановлено, що додавання нанодисперсного порошку Al_2O_3 дозволяє зберігати високі показники зносостійкості самофлюсівних покриттів системи Ni-Cr-B-Si після їх оплавлення. Так, в самофлюсівних покриттях без додаванням нанодисперсних модифікаторів зносостійкість після оплавлення падає у 2,1 рази, при використанні модифікованих порошоків системи Ni-Cr-B-Si вона залишається на тому ж рівні.

6. Встановлено, що наявність нанодисперсних порошоків сприяє формуванню ділянок з підвищеною адгезійною міцністю, внаслідок чого відбувається покращення мікроструктури та експлуатаційних властивостей. Данні по визначенню кількості титану, алюмінію та кремнію в покритті, свідчать про повне перенесення цих компонентів в склад отриманого покриття.

7. Розроблені технологічні рекомендації стосовно складу та режимних параметрів плазового напилення модифікованих порошоків для їх практичного застосування.

ЛІТЕРАТУРА

1. Хокинг М. Металлические и керамические покрытия / М. Хокинг, В. Васантасри, П. Сидки. – М.: Мир, 2000. – 518 с.
2. Pawlowski L. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings / L. Pawlowski. – John Wiley & Sons, Ltd, 2008. – P. 626.
3. Ильющенко А.Ф. Влияние добавок наноразмерных порошков в мишень для напыления на структуру ионно–лучевых покрытий / А.Ф. Ильющенко, М.А. Андреев, Л.В. Маркова. // Вторая Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2007» 13 – 16 марта 2007 года, Новосибирск. – С. 372.
4. Левашов Е.А. Перспективы применения наноструктурных материалов в технологиях СВС и инженерии поверхности / Е.А. Левашов // Тезисы докладов 2–го научно–технического семинара «Наноструктурные материалы – 2002: Беларусь – Россия» 24–25 октября 2002 год. – Москва, ИМЕТ РАН, 2004 – С. 19.
5. Радченко М.В. Исследование структурно-фазового состояния износостойких наплавов на основе карбида вольфрама, модифицированного нанодисперсными частицами Al_2O_3 / М.В. Радченко, И.И. Ползунова, А.Н. Смирнов, В.Л. Князьков, Э.В. Козлов // ТГАСУ. – 2002. – С. 1-2.
6. Соколов Г.Н. Влияние нанодисперстных карбидов WC и никеля на структуру и свойства наплавленного металла / Г.Н. Соколов, А.С. Трошков, И.В. Лысак, А.В. Самохин, Ю.В. Благовещенский, А.Н. Алексеев, Ю.В. Цветков // Сварка и диагностика. – 2011. – №3. – С. 36-38.
7. Смирнов Н.И., Прожега М.В., Даниличев М.А. // Междунар. Конф. «Нанотехнологии и их влияние на трение, износ и усталость в машинах». 14—15.12. 2004. – Москва, ИМАШ, 2004. – С. 11.
8. Князьков К.В. Повышение свойств плазменно-порошковых покрытий модифицированием наноразмерными частицами / К.В. Князьков, М.В. Радченко, А.Н. Смирнов и др. // Ползуновский вестник. – 2012. – № 1 – С. 127-130.

9. Соколов Г.Н. Модифицирование структуры наплавленного металла нанодисперсными карбидами вольфрама / Г.Н. Соколов, П.В. Лысак, А.С. Трошков, П.В. Зорин и др. // Физика и химия обработки материалов. – 2009. – №6. – С. 41-47.
10. Чернышова Т.А. Трибологические характеристики алюмоматричных КМ, упрочненных наноразмерными наполнителями / Т.А. Чернышова, Т.В. Лемешева, Л.И. Кобелева, Л.К. Болотова, И.В. Калашников // Междунар. Конф. «Нанотехнологии и их влияние на трение, износ и усталость в машинах». 14—15.12. 2004. – Москва, ИМАШ, 2004. – С. 1.
11. Чернышова Т.А. Наноструктурирование дисперсно-армированных алюмоматричных композиционных материалов / Т.А. Чернышова, Л.И. Кобелева, П.А. Быков, Л.К. Болотова, И.Е. Калашников, А.Т. Волочко, А.Ю. Изобелло // Физика и химия обработки материалов. – 2012. – № 4. – С. 53-61. – ISSN 0015-3214.
12. Чернышова Т.А. О модифицировании литых алюмоматричных композиционных материалов тугоплавкими наноразмерными частицами / Т.А. Чернышова, Л.И. Кобелева, И.Е. Калашников, Л.К. Болотова // Металлы. – 2009. – № 1. – С. 79-87.
13. Соколов Г.Н. Особенности формирования структуры и свойств наплавленных сплавов под влиянием наночастиц тугоплавких соединений / Г.Н. Соколов, И.В. Зорин, А.А. Артемьев, В.Б. Литвиненко-Арьков, Ю.Н. Дубцов, В.И. Лысак, В.О. Харламов, А.В. Самохин, Ю.В. Цветков // Физика и химия обработки материалов. – 2014. – №2. – С. 38-47.
14. Смирнов А.Н. Структурно-фазовое состояние и поля внутренних напряжений в износостойких покрытиях, модифицированных нанодисперсными частицами Al_2O_3 / А.Н. Смирнов, К.В. Князьков, М.В. Радченко, Э.В. Козлов, В.Л. Князьков // Химическая технология. – 2012. – №4. – С. 106-111.
15. Соколов Г.Н. Модифицирование структуры наплавленного металла нанодисперсными карбидами вольфрама / Г.Н. Соколов, В.И. Лысак, А.С.

- Трошков и др. // Физика и химия обработки материалов. – 2009. – №6. – С. 18-25.
16. Харламов Ю.А. Газотермическое напыление. Современное состояние и перспективы развития / Ю.А. Харламов, Л.Г. Полонский // Вісник східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2016. – № 2 (226) – С. 5-19.
 17. Musil J., Vlček J. Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties / Surface and Coatings Tecnology, 2001. – №142–144, – 557-566 pp.
 18. Karvánková P, Vepřek-Heijman MGJ, Zawrah MF and Vepřek S. Thermal stability of NC-TiN/a-BN/a-TiB₂ nanocomposite coatings deposited by plasma chemical vapor deposition / Thin Solid Films, 2004. – Vol. 467, №1-2, – 133-139 pp.
 19. Fauchais P. Engineering a new class of thermal spray nano-based microstructures from agglomerated nanostructured particles, suspensions and solutions: an invited review / P. Fauchais, G. Montavon, R.S. Lima, B.R. Marple // Journal of Physics, 2011, – № 44, P. 93001.
 20. Gan J. Nanocomposite coatings: thermal spray processing, microstructure and performance / Gan Jo, Ann Berndt, C. Christopher // Journal International materials reviews. – 2015. – Vol. 60, Issue 4. – P. 195-244.
 21. Фастовець П.М. Класифікація наноструктурованих матеріалів для інженерії поверхні деталей машин / Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 3(5). – С. 19-25.
 22. Жетесова Г.С. Упрочнение деталей машиностроительного производства с применением нанодисперсных частиц, порошков / Г.С. Жетесова, О.М. Жаркевич, О.А. Нуржанова, Е.А. Плешакова // Вестник КазНУ. – 2012. – №5 – С. 120-125.
 23. Севидова Е.К. Повышение износостойкости покрытий наноструктурными покрытиями / Е.К. Севидова, Ю.Г. Гуцаленко, Н.В. Крюкова // Электронная обработка материалов. 2004, – № 50(3), – С. 92-94.

24. Трофимов Г.Е. Патент РФ № 2011119706/02, 16.05.2011 Раствор для химического осаждения композиционного покрытия / Г.Е. Трофимов, И.Н. Щербаков, М.Ю. Шевченко и др. // Патент России № 2451113 С1, 2012 Бюл. №14.
25. Góral A. Study of microstructure and properties of Ni/Al₂O₃ nanocomposite coatings obtained by electrodeposition / A. Góral, K. Berent, L. Lityńska-Dobrzyńska, T. Czeppe, M. Kot // Scientific proceedings, 2014, – №1(150), – p. 262-265.
26. Góral A., Nowak M., Wojewoda-Budka J. Influence of surfactants on microstructure and corrosion resistance of Ni/Al₂O₃ coatings / Inżynieria Materiałowa, 2013, – №3 (193), – p. 165-168.
27. Góral A., Berent K., Nowak M., Kania B. Microstructure and properties of Ni and Ni/Al₂O₃ coatings electrodeposited at various current densities. / Arch. Metall. Mater., 2016. – Vol. 61, №1, – p. 55–60.
28. Du L., Xu B., Dong S., Yang H., Wu Y. Preparation, microstructure and tribological properties of nano-Al₂O₃-Ni brush plated composite coatings / Surface and Coatings Technology, 2005. – №192 – P. 311-316.
29. Erler F. Interface behaviour in nickel composite coatings with nano-particles of oxidic ceramic / F. Erler, C. Jakob, H. Romanus, L. Spiess, B. Wielage, T. Lampke, S. Steinha // Electrochimica Acta, 2003. – №48 – P. 3063-3070.
30. Князьков К.В. Разработка технологии модифицирования износостойких покрытий системы Ni-Cr-B-Si-Fe/Wc в процессе плазменно-порошковой наплавки: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.02.10 «Сварка, родственные процессы и технологии» / К.В. Князьков. – Томск, 2015. – 18 с.
31. Степанов Д.В. Дугове наплавлення зносостійкого металу із застосуванням нанопорошків оксидів: дис. на здобуття наук. ступеня канд. наук: спец. 05.03.06 Зварювання та споріднені процеси і технології / Д.В. Степанов. – К., 2016 – 157 с.

- 32.Соколов Г.Н. Особенности формирования структуры и свойств наплавленных сплавов под влиянием наночастиц тугоплавких соединений / Г.Н. Соколов, И.В. Зорин, А.А. Артемьев, В.Б. Літвіненко-Арьков, Ю.Н. Дубцов, В.И. Лисак, В.О. Харламов, А.В. Самохин, Ю.В. Цветков // Физика и химия обработки материалов. – 2014. – № 2. – С. 38-47.
- 33.Рогачев А.В. Технологические методы повышения износостойкости и восстановления деталей машин: Лабораторный практикум. Ч. 1 / А.В. Рогачев, Д.А. Родченко, А.Н. Савенко, М.И. Цырлин // Гомель: БелГУТ, – 2001. – 56 с.
- 34.Смирнов І.В. Застосування нанопорошків оксидів при зварюванні та плазмовому напиленні покриттів / І.В. Смирнов, В.Д. Кузнецов, К.П. Шаповалов, А.В. Чорний // Вісник ДДМА. – Збірник наукових праць – 2014. – Випуск № 1 (32). – С. 228-234.
- 35.Berndt C. Thermal spray processing of nanoscale materials II – Extended abstracts / C. Berndt // Journal of thermal spray technology. – Vol. 10 (1). – 2001. – P. 147–182.
- 36.Fauchais P. From powders to thermally sprayed coating / P. Fauchais, G. Montanov, G. Bertrand // Journal of thermal spray technology. – Volume 19 (1-2). – 2012. – P. 56–80.
- 37.Левашов Е.А. Перспективы применения наноструктурных материалов в технологиях СВС и инженерии поверхности / Е.А. Левашов // Тезисы докладов 2-ого научно-технического семинара «Наноструктурные материалы – 2002: Беларусь – Россия». – М. – 2002. – С. 19.
- 38.Kašparová M. Thermally sprayed coatings for high temperature application / M. Kašparová, Š. Houdková, J. Čubrová // 23rd International Conference on Metallurgy and Materials «METAL», Brno, Czech Republic, – 2014, – p. 211-217.
- 39.Shaw L.L. Strutt The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions / L.L. Shaw, D. Goberman,

- R. Ren, M. Gell, S. Jiang, Y. Wang, T. Danyuxiao // *Surface Coatings & Technology*, – 2000. – Vol.130, – P. 1-8.
- 40.Солоненко О.П. Влияние керамических нанодисперсий на форму сплэтов при плазменном напылении подслоев теплозащитных покрытий // О.П. Солоненко, В.А. Полубояров, А.Е. Лапин [и др.] / *Материалы Второй Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2007»*, Новосибирск. – 2007. – 235 с.
- 41.Huimin L. Morphology, crystallization and dynamic mechanical of PA66/nano-SiO₂ composites / L. Huimin, X. Xiangmin, L. Xiaohong, Z. Zhijun. // *Bull. Mater. Sci.* – 2006. – Vol. 29, № 5. – P. 485-490.
- 42.Пантелеенко Ф.И. Состояние и перспективы создания композиционных порошков и покрытий с наноразмерными ингредиентами / Ф.И. Пантелеенко, Ф.Г. Ловшенко, А.В. Рогачев и др. // *Материалы, технологии и оборудование для упрочнения и восстановления деталей машин. – VII «Технопринт»*, – 2003. – С. 14-15.
- 43.Chawla V. Performance of Plasma Sprayed Nanostructured and Conventional Coatings / V. Chawla, S. Sidhu, D. Puri and S. Prakash. // *Journal of the Australian Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 44(2), – P. 56-62.
- 44.Смирнов І.В. Модифікування плазмово-напилення покриттів застосуванням плакованих та нанодисперсних порошків / І.В. Смирнов, М.А. Долгов, А.В. Чорний, В.К. Фурман, І.А. Селіверстов // *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки»*. Луцьк. – 2015. – № 51. – С. 199-204.
- 45.Смирнов І.В. Підвищення властивостей плазмово-напилення самофлюсівних покриттів застосуванням нанодисперсних компонентів / І.В. Смирнов, А.В. Чорний, В.К. Фурман, І.А. Селіверстов, Г.Н. Троцан // *Матеріали V міжнародної науково-практичної конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем»*, Чернігів, 19 - 22 травня. – 2015. – С. 198-199.
- 46.Cherniy A. Increased operational properties of welds and plasma coatings using nanopowders / A. Cherniy, I. Smirnov, M. Ziberov, V. Furman, J. L. García-

Jacomino // IX Conferencia científica internacional medio ambiente siglo XXII, 24 - 27 november, Cuba. – 2015.

- 47.Смирнов І.В. Вплив нанопорошків на механічні властивості плазмово-напилених покриттів / І.В. Смирнов, М.А. Долгов, В.К. Фурман, Н.В. Бабич, А.Ю. Андрейцев // Збірник наукових праць V всеукраїнської науково-технічної конференції «Прогресивні технології в машинобудуванні», 8-12 лютого. – Львів. – 2016. – С. 126-128.
- 48.Фурман В.К. Зміцнення плазмових покриттів системи Ni-Cr-B-Si з застосуванням нанопорошків / В.К. Фурман, О.С. Шагієв, А.В. Чорний, І.В. Смирнов, А.Ю. Андрейцев // Матеріали VI міжнародної науково-практичної конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем». – м. Чернігів. – 2016. – 26-29 квітня.– С. 257-259.
- 49.Furman V.K. Improvement of working properties of plasma-sprayed coatings using nanopowders / V.K. Furman, I.V. Smirnov, A.V. Chorniy, I.A. Seliverstov, N.A. Dolgov // Труды V международной Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений и композитов». – м. Київ.– 2016.– 24-25 мая. – С. 50.
- 50.Шагієв О.С. Підвищення експлуатаційних властивостей плазмових покриттів з застосуванням нанопорошків / О.С. Шагієв, В.К. Фурман, А.В. Чорний, І.В. Смирнов / X всеукраїнська науково-технічна конференція “Досконалість зварювання - комплексний підхід”. – Київ, НТУУ "КПІ", 2016. – с. 3.
- 51.Фурман В.К. Модифікування плазмових покриттів системи Ni-Cr-B-Si з застосуванням нанопорошків / В.К. Фурман, А.В. Чорний, І.В. Смирнов // Матеріали III всеукраїнської науково-технічної конференції студентів, аспірантів та наукових співробітників «Інженерія поверхні. Комплексний підхід». – м. Київ. – 2016. – 30 травня. – С. 15-16.
- 52.Chornyí A. Increase of the operational properties of weld and plasma coatings using nanopowders / A. Chornyí, I. Smirnov, M. Ziberov, V. Furman, J.L. García-

- Jacomino // Revista Centro Azúcar. – Vol. 43, №3, Julio – Septiembre 2016. – pp. 21-28 ISSN: 2223 – 4861.
53. Фурман В.К. Модифікування керамічних плазмово-напиленних покриттів із застосуванням нанопорошків / В.К. Фурман, А.В. Чорний // Тези доповідей Восьмої конференції молодих вчених та спеціалістів «Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування». – м. Київ. – 2016. – 25–27 жовтня. – С. 75-77.
54. Фурман В.К. Повышение эксплуатационных свойств плазменно-напыленных покрытий, модифицированных нанопорошками / В.К. Фурман, А.В. Чёрный, И.В. Смирнов, Н.А. Долгов // Материалы V Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь – Россия – Украина: НАНО-2016». – Минск. – 2016. – 22-25 ноября. – С. 106-109.
55. Смирнов І.В. Застосування нанодисперсних порошків в інженерії високотемпературних покриттів / І.В. Смирнов, А.В. Чорний, В.К. Фурман, А.Ю. Андрейцев, Н.А. Долгов, Н.В. Бабич, І.А. Селіверстов // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні технології промислового комплексу», випуск 3 – м. Херсон, ХНТУ. – 2017. – 12-17 вересня. – С.11-15.
56. Furman V. Nanostructured PVD Film-Coated Alumina Powders for Thermal Spraying Technologies / V. Furman, I. Smirnov, A. Chorny, N. Dolgov, A. Andreytsev // Proceedings of the 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017), Part 1 – Zatoka, Ukraine. – September 10-15, – 2017. – p. 41-44.
57. Смирнов И.В. Влияние нанодисперсных модификаторов на структуру и свойства плазменно-напыленных покрытий / И.В. Смирнов, А.В. Чёрный, В.К. Фурман, Н.А. Долгов // Міжнародний науково-технічний журнал «Наукові вісті» НТУУ "КПІ", Матеріалознавство та машинобудування. – 2017. – №5 – С. 65-71.

- 58.Keshri A.K. Plasma processing of nanomaterials for functional applications - a review / A.K. Keshri, A. Agarwal // Nanoscience and nanotechnology letters, – 2012. – Vol. 4, – P. 228–250.
- 59.Chawla V. State of art: plasma sprayed nanostructured coatings: a review / V. Chawla, B.S. Sidhu, D. Puri¹ and S. Prakash // Materials forum, – 2008. – Vol. 32. – P. 137-143.
- 60.Balani K. Multiscale wear of plasma-sprayed carbon-nanotube-reinforced aluminum oxide nanocomposite coating / K. Balani, S.P. Harimkar, A. Keshri, Y.Chen, N.B. Dahotre, A. Agarwal // Acta Materialia, №56, – 2008. – p. 5984-5994, – doi:10.1016 / j.actamat.2008.08.020
- 61.Balani K., Bakshi S.R., Chen Y., Laha T. and Agarwal A. Role of powder treatment and carbon nanotube dispersion in the fracture toughening of plasma-sprayed aluminum oxide – carbon nanotube nanocomposite, – J. Nanosci. Nanotechnol. – 2007, – №7(10), – P. 3553–3562.
- 62.Дерлугян П.Д., Иванов В.В., Иванова И.В., Логинов В.Т., Шишка В.Г., Щербаков И.Н. / Поиск эффективных модификаторов для получения композиционных Ni-P покрытий с антифрикционными свойствами // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – № 5. – С. 21-24.
- 63.Иванов В.В. Ультрадисперсные модификаторы для антифрикционных композиционных покрытий / Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, – 2013. – №10, – с. 493.
- 64.Soltani R., Coyle T.W., Mostaghimi J. Wear resistance of nanostructured thermal barrier coatings, resistance / Thermal Spray 2003: Advancing the science & applying the technology, (Ed.) C. Moreau and B. Marple, // ASM International, Materials Park, Ohio, USA, – 2003, – P. 1535-1540.
- 65.Liang B., Ding C. Thermal shock resistances of nanostructured and conventional zirconia coatings deposited by atmospheric plasma spraying // Surface Coatings & Technology, – 2005. – Vol.197, – P. 185-192.
- 66.Смирнов И.В., Селиверстов И.А., Войтович О.А., Чорний А.В., Копылов В.И. Повышение износостойкости плазменных покрытий на основе

- композиционного порошка с наночастицами SiO_2 / Вестник НТУ «ХПИ», Новые решения в современных технологиях. – 2011. – №2, – P. 70-74.
67. Singh V.P. A study on sliding and erosive wear behaviour of atmospheric plasma sprayed conventional and nanostructured alumina coatings / V.P. Singh, A. Sil, R. Jayaganthan // *Materials & Design*, – Vol. 32, Issue 2, – 2011, – P. 584-591.
68. Girolamo G.D. Microstructure and mechanical properties of plasma sprayed alumina-based coatings / G.D. Girolamo, A. Brentarib, C. Blasic, E. Serraa // *Ceramics International*, – Vol. 40, Issue 8, Part B, – September 2014, – P. 12861-12867.
69. D.I Pantelis, P. Psyllaki and N. Alexopoulos Tribological behaviour of plasma-sprayed Al_2O_3 coatings under severe wear conditions, – *Wear*, – №237. – 2000. – P. 197-204.
70. Song E.P, Ahn J., Lee S. and Kim N.J. Microstructure and wear resistance of nanostructured Al_2O_3 –8wt.% TiO_2 coatings plasma-sprayed with nanopowders / *Surface Coatings & Technology*, – 2006, – №201(3-4), – P. 1309-1315.
71. Gell M, Jordan E.H., Sohn Y.H., Goberman D., Shaw L. and Xiao T.D. Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings, *Surface Coatings & Technology*, – 2001, – №14 (6-147), – P. 48-54.
72. Jeehoon A. Correlation of microstructure and wear resistance of Al_2O_3 - TiO_2 coatings plasma sprayed with nanopowders / A. Jeehoon, H. Byoungchul, P.S. Eun, L. Sunghak, J.K. Nack // *Metallurgical and Materials, Transactions A*. – June 2006, – Vol. 37, Issue 6, – pp. 1851-1861.
73. Wang Y., Jiang S., Wang M., Wang S., Xiao T.D. and Strutt P.R. Abrasive wear characteristics of plasma sprayed nanostructured alumina/titania coatings, – *Wear*, – 2000, – №237(2), – P. 176-185.
74. Jordan E.H. Nano crystalline ceramic and ceramic coatings made by conventional and solution plasma spray / E.H. Jordan, M. Gell // *Nanomaterials Technology for Military Vehicle Structural Applications*. – 2006. – p. 91-110. – doi:10.14339 / RTO-MP-AVT-122.

75. Vijayanand P., Kumar A., Kumar K.R.V., Hussain Md.N., Kumaran P., Rameshbabu K. Effect of plasma spray nano composite coating on mild steel / International Journal of Engineering Technology, management and applied sciences // 2014, – Vol. 2, Issue 4, – p. 1-12.
76. Dejang N. Fabrication and properties of plasma-sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite coatings: A role of nano-sized TiO_2 addition / N. Dejang, N. Watcharapasorn, A. Wirojupatump, S. Niranatlumpong, P. Jiansirisomboon // Surface & Coatings Technology. – 2010, – Vol. 204, Issue 9/10, – p. 1651-1657.
77. Wang Y. Thermal shock behavior of nanostructured and conventional $\text{Al}_2\text{O}_3/13 \text{ wt.}\% \text{TiO}_2$ coatings fabricated by plasma spraying / Y. Wang, W. Tian, Y. Yang // Surface & Coatings Technology. – 2007, – Vol. 201, Issue 18, – p. 7746-7754.
78. Marcinauskas L. Deposition of alumina coatings from nanopowders by plasma spraying / L. Marcinauskas // Materials science (medžiagotyra). – 2010, – Vol. 16, №1. – P. 47-51.
79. Chwa S.O., Klein D., Toma F.L., Bertrand G., Liao H., Coddet C., Ohmori A. Microstructure and mechanical properties of plasma sprayed nanostructured TiO_2 -Al composite coatings, – Surface Coatings & Technology, – 2005. – Vol.194, – P. 215-224.
80. Ваганов В.Є. Вуглецевмісні композити на основі металів / Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури, – 2015, – № 10(211) – С.21-28.
81. Tarasi F. Suspension Plasma Sprayed Alumina-Yttria Stabilized Zirconia Nano-Composite Thermal Barrier Coatings – Formation and Roles of the Amorphous Phase: Presented in Partial Fulfilment of the Requirements For the Degree of Doctor of Philosophy / F. Tarasi– Quebec, Canada, 2010. – 193 p.
82. Gell M, Jordan E.H., Sohn Y.H., Goberman D., Shaw L. and Xiao T.D. Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings, Surface Coatings & Technology, – 2001, – №14 (6–147), – P. 48-54.

83. Sioh E.L., Tok A.I.Y. Functionally graded materials using plasma spray with nano structured ceramic / Journal of Physics: conference series, – 2013. – №419, – p. 1-9. – doi:10.1088/1742-6596/419/1/012048.
84. Lv H., Zhao W., An Q., Nie P., Wang J. and Chu P.K. Nanomechanical properties and microstructure of ZrO_2/Al_2O_3 plasma sprayed coatings / Mater. Sci. Eng., – 2009. – №518 (1–2), – P. 185–189.
85. Chuanxian D., Huang C., Xuanyong L., Yi Z. Plasma sprayed nanostructured zirconia coatings for wear resistance / Thermal Spray 2003: Advancing the science & applying the technology, (Ed.) C. Moreau and B. Marple // ASM International, Materials Park, Ohio, USA, – 2003, – P. 455-458.
86. Liang B. Zhang G., Liao H., Coddet C., Ding C. Friction and wear behavior of $ZrO_2-Al_2O_3$ composite coatings deposited by air plasma spraying: Correlation with physical and mechanical properties / Surface & Coatings Technology. – 2009, – Vol. 203, Issue 20/21, – p. 3235-3242.
87. Владиславлев А.А., Алисин В.В., Рошин М.Н. // Междунар. Конф. «Нанотехнологии и их влияние на трение, износ и усталость в машинах». 14-15.12. 2004., – Москва, ИМАШ, 2004, – С. 17.
88. Смирнов І.В. Застосування нанопорошків оксидів при зварюванні та плазмовому напиленні покриттів / І.В. Смирнов, В.Д. Кузнецов, К.П. Шаповалов, А.В. Чорний // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії. – 2014. – № 1 (32). – С. 228-233.
89. Номоев А.В., Буянтуев М.Д., Бардаханов С.П. Синтез и исследование механических свойств керамики на основе нанодисперсного порошка оксида алюминия / Научный журнал вестник всгту, – 2010. – №4 – С. 28-32.
90. Болдин Н.В., Сахаров С.В., Шотин В.Н., Чувильдеев А.В., Нохрин Д.Н., Котков А. Композиционные керамики на основе оксида алюминия, полученные методом электроимпульсного плазменного спекания для трибологических применений / Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, – 2012, – №6(1), – С. 32-37.

91. Niihara K. New design concept of structural ceramics-ceramic nanocomposites / J. Ceram. Soc. of Japan. – 1991. – Vol. 99(10). – P. 974-982.
92. Sedlacek J., Galusek D., Svancarek P., et al. Abrasive wear of Al_2O_3 -SiC and Al_2O_3 -(SiC)-C composites with micrometer- and submicrometer-sized alumina matrix grains / J. European Ceram. Soc. – 2008. – №28. – P. 2983-2993.
93. Rodriguez J., Martin A., Ygnacio Pastor J., Lorca J. // J. Am. Ceram. Soc. – 1999. – №82[8]. – P. 2252-2254.
94. Belmonte M., Nieto M.I., Osendi M.I., Miranzo P. Influence of the SiC grain size on the wear behavior of Al_2O_3 /SiC composites / J. European Ceram. Soc. – 2006. – №26. – P. 1273-1279.
95. Limpichaipanit A., Todd R.I. // J. European Ceram. Soc. – 2009. – №29. – P. 2841-2848.
96. Wang S.W., Chen L.D., Hirai T. Densification of Al_2O_3 Powder using. Spark plasma sintering / J. Mater. Res. – 2000. – Vol. 15, №4. – P. 982-987.
97. Kim B.N., Hiraga K., Morita K., Yoshida H. Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark-plasma-sintered alumina / J. European Ceram. Soc. – 2009. – №29. – P. 323-327.
98. Zhou Y., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. Effects of heating rate and particle size on pulse electric current sintering of alumina / Scripta Materialia. – 2003. – №48. – P. 1631-1636.
99. Munir Z.A., Quach D.V. Electric current activation of sintering: a review of the pulsed electric current sintering process / J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – №94 [1]. – P. 1-19.
100. Shi X., Donga Y., Xua F., et al. // Materials Science and Engineering. – 2001. – №528. – P. 2246-2249.
101. Leela-Adisorn U., Matsunaga T., Kobayashi Y. Et al. // Ceramics International. – 2005. – №31. – P. 803-809.
102. Choi S.M., Awaji H. Nanocomposites—A new material design concept / Science and Technology of Advanced Materials. – 2005. – №6. – P. 2-10.

103. Dong Y.L., Xu F.M., Shi X.L. et al. Fabrication and mechanical properties of nano-/micro-sized $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ composites // Materials Science and Engineering. – 2009. – №504. – P. 49-54.
104. Choa Y.H., Nakahira A., Niihara K. // J. Mater. Sci. – 2000. – №35. – P. 3143-3149.
105. Lim D.S., Park D.S., Han B.D. et al. Temperature effects on the tribological behavior of alumina reinforced with unidirectionally oriented sic whiskers // Wear. – 2001. – №251. – P. 1452-1458.
106. Deng J., Ai X., Zhang J. // Wear. – 1996. – №201. – P. 178-185.
107. Кульметьева В.Б. Влияние нанокристаллического диоксида циркония на процессы консолидации и свойства керамики на основе циркона / В.Б. Кульметьева, С.Е. Порозова // Тезисы докладов VII всероссийской научной конференции «композиционные материалы», Сыктывкар, – 2010. – С. 54-55.
108. Сяменчик Т.А. Исследование структуры и свойств керамики, полученной консолидацией наноразмерных порошков оксидов циркония и алюминия / Т.А. Сяменчик, С.В. Матренин // Современное материаловедение: материалы и технологии новых поколений, Томск, – 2014. – С. 223-227.
109. <http://newnano.ru/nanotehnologii-v-tehnike/tehnologii/preimuschestva-primeneniya-nanostrukturirovannyh-pokrytii-sozdavaemyh-metodami-gazotermicheskogo-napyleniya.html>
110. Капустян О.Є. Конспект лекцій з дисципліни «Основи теорії наплавлення» для студентів освітньої програми «Відновлення та підвищення зносостійкості деталей і конструкцій» всіх форм навчання. / Укл.: О.Є. Капустян – Запоріжжя ЗНТУ, – 2016, – 34 с.
111. Фесенко А.Г. Методи поверхневого зміцнення у процесі виготовлення деталей машин [Текст]: навч. Посіб. / А.Г. Фесенко та [ін.] – Д.: РВВ ДНУ, 2015. – 104 с.
112. Бурда М.Й. Основи технології підвищення зносостійкості та відновлення деталей: Конспект лекцій. Частина 1. – Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, 2010. – 245 с.

113. Бобров Г.В. Упрочнение напыленных покрытий пайкой / Г.В. Бобров, Г.Д. Никифоров, В.И. Привезенцев и др. // Сварочное пр-во, – 1974, – № 8. – С. 23-24.
114. Борисов Ю.С. Плазменные порошковые покрытия / Ю.С. Борисов, А.Л. Борисова, – Киев: Техника, 1986. – 223 с.
115. Колотыркин В.И. Возможности высокоэнергетических методов обработки поверхности металлов для защиты от коррозии / В.И. Колотыркин, В.М. Княжева // Защита металлов. – 1991. Т.27. – №2. – С. 179-196.
116. Хасуй А. Техника напыления / А. Хасуй. – М.: Машиностроение, 1975. – 288 с.
117. Пашенко В.М., Кузнецов В.Д. Керування процесом формування потоку плазми в технологіях інженерії поверхні застосуванням обертового магнітного поля / Вісник національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут», серія Машинобудування. – №61, – 2011. – С. 164-167.
118. Нураков С.Н., Томашец А.К., Савинкин В.В. Повышение качества плазменного напыления путём разработки конструкции плазмотрона / Омский научный вестник «Машиностроение и машиноведение», – №2(80), – 2009. – С. 110-113.
119. Пашенко В.Н. Применение внешнего магнитного поля для формирования газопорошкового потока при плазменном нанесении покрытий / Альманах современной науки и образования, – № 7 (85). – 2014. – С.102-106.
120. Куприянов И.Л., Короткина М.Г., Верстак А.А. Изучение защитных свойств композиционных покрытий для деталей сельскохозяйственных машин / Новые коррозионностойкие металлические сплавы, неметаллические и композиционные материалы и покрытия. Тезисы докладов научн.-техн. Конф. по коррозионной защите металлов. Киев, – 1983, – С. 45-46.
121. Byoungchul H. Correlation of microstructure and wear resistance of ferrous coatings fabricated by atmospheric plasma spraying / H. Byoungchul, A.

- Jeethoon, L. Sunghak // Metallurgical and Materials, Transactions A. – 2002. – №9, Vol. 33. – P. 2933-2945.
122. Чорний А.В. Реновація емалевих покриттів плазмовим напиленням плакованих керамічних порошків: дис. на здобуття наук. ступеня канд. наук: спец. 05.03.06 Зварювання та споріднені процеси і технології / А.В. Чорний. – К., 2011. – 148 с.
 123. Хасуй А. Наплавка и напыление / А. Хасуй, О. Мorigаки. – М.: Машиностроение, – 1985. – 240 с.
 124. Лашенко Г.И. Плазменное упрочнение и напыление. – К.: «Екотехнологія», 2003 – 64 с.
 125. Шиліна О.П. Газотермічні методи напилювання покриттів. Навчальний посібник / О.П. Шиліна, А.Ю. Осадчук., – Вінниця: ВНТУ, 2006. – 103 с.
 126. <http://www.hvof.org/theory/gptstructure/>
 127. <http://weldzone.info/technology/gas-sputtering/814-poroshkovye-materialy-dlya-plazmennogo-napyleniya-pokrytij>
 128. Русеев Г.М. Технология восстановления и упрочнения наружных и внутренних поверхностей вращения и плоских поверхностей плазменным напылением / Г.М. Русеев, В.В. Овсянников, С.М. Киселев, Н.Ф. Галюк // Автоматическая сварка, – 2000, – №12, – С. 61-62.
 129. Тихомиров С.А. Закономерности консолидации металлических нанопорошков никеля и железа / Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по спец. 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы. – М.: Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. – 2007. – 26 с.
 130. Суменков А.Л., Зимин А.И., Семочкин И.И. Механические характеристики нанопорошков оксида алюминия / Известия ТулГУ. Технические науки. – 2014. – Вып. 2. – С. 68-73.
 131. Шевердяев О.Н. Нанотехнологии и наноматериалы: учебное пособие для вузов. – М.: Изд-во Московского государственного открытого университета, – 2009. – 112 с.

132. Женжурист И.А., Зарипова В.М., Мубаракшина Л.Ф., Хозин В.Г. Влияние нанодисперсных частиц гидрозолей оксидов кремния и алюминия на структурообразование глинистых минералов в водной среде // Стекло и керамика. – 2010. – № 7. – С. 28-32.
133. Ледников Е.А., Радченко М.В. Применение ультрадисперсных порошковых частиц для увеличения ресурса работы деталей, изготавливаемых и восстанавливаемых с применением метода сверхзвуковой газопорошковой наплавки / X Всероссийская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь - 2013», Барнаул. – С. 6-8.
134. Смирнов Н.И., Борнсенко Н.И., Смирнов Н.Н., Прожега М.В. Повышение износостойкости твердого сплава модифицированием нанодобавками / Трение и износ, – 2007, – том 28, № 5, – С. 465-470.
135. Смирнов Н.И., Прожега М.В., Смирнов Н.Н. Исследование трибологических свойств детонационных наноструктурированных покрытий на основе WCCo / Трение и износ, – 2007, – том 28, №2, – С. 195-199.
136. Nejati M. Microstructural analysis and thermal shock behavior of plasma sprayed ceria-stabilized zirconia thermal barrier coatings with micro and nano Al_2O_3 as a third layer. M. Nejati, M.R. Rahimipour, I. Mobasherpour, A.H. Pakseresht / Surface & Coatings Technology. – 2015, – Vol.282, – p. 129-138.
137. Daroonparvar M. Fabrication and properties of triplex nicrally/nano $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\% \text{TiO}_2$ /nano TiO_2 coatings on a magnesium alloy by atmospheric plasma spraying method / M. Daroonparvar, M.A.M. Yajid, N.M. Yusof, H.R. Bakhsheshi-Rad // Journal of Alloys & Compounds. – 2015, – Vol.645, – p. 450-466.
138. Зернин Е.А. Способы модифицирования наплавленного металла наноструктурированными порошками для увеличения механических свойств сварных соединений / Е.А. Зернин, А.М. Кузнецов // НИТПУ. – 2000. – С. 1-7.

139. Рябчиков И.В., Панов А.Г., Корниенко А.Э. О качественных характеристиках модификаторов // М. Сталь. – 2007. – №6. – с. 18-23.
140. Задиранов А.Н., Кац А.М. Теоретические основы кристаллизации металлов и сплавов. Из-во. РУДН, 2008. – 227 с.
141. Поленов Ю.В. Физико-химические основы нанотехнологий: учеб. пособие / Ю.В. Поленов, М.В. Лукин, Е.В. Егорова // Иван. Гос. Хим.-технол. Ун-т. – Иваново, – 2013. – 196 с.
142. Гусева А.Ф. Методы получения наноразмерных материалов. Курс лекций «Уральский государственный университет им. А.М. Горького» – Екатеринбург – 2007, – 79 с.
143. Лукашин А.В. Синтез полупроводниковых наночастиц сульфида свинца и сульфида кадмия / А.В. Лукашин, А.А. Елисеев // МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва. – 2006 – С. 98-129.
144. Фастовець П.М. Класифікація наноструктурованих матеріалів для інженерії поверхні деталей машин / Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – №3/5(57), – С. 19-25.
145. Ozin G.A. Nanochemistry – Synthesis in Diminishing Dimensions / G.A. Ozin // Adv. Mater. & Adv. Funct. Mater. – 1992. – Vol.4. – №10. – P. 612.
146. Баранчиков А.Е. Криохимический метод синтеза неорганических материалов. / А.Е. Баранчиков, А.Н. Баранов // МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва. – 2011. – С. 22-63.
147. Шабатина Т.И. Реакции при низких температурах в химии наносистем / Т.И. Шабатина, Г.Б. Сергеев // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – № 7. – С. 643.
148. Марка енциклопедії «Вікісторінка» [Електронний ресурс]:К., – 2013. – URL:<http://wikipage.com.ua/1X86A3.HTML>
149. <http://helpiks.org/5-8196.html>
150. Технология приборостроения: лабораторний практикум для студентів спеціальності 1-54 01 01 «Метрологія, стандартизація і сертифікація» / сост. М.Г. Киселёв, В.Л. Габец, Д.А. Шишурин. – Минск: БНТУ, 2017. – 192 с.

151. [Http://www.ultrazvuc.ru](http://www.ultrazvuc.ru)
152. Скориков Р.А. Структура и свойства порошковых углеродистых сталей общемашиностроительного назначения, упрочненных наноразмерными добавками: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по спец. 05.16.06 – Материаловедение / Р.А. Скориков – Москва. – 2013, – С. 20.
153. Петрова О.В. Влияние добавок нанопорошка на свойства керамики на основе $Al_2O_3-ZrO_2$ / О.В. Петрова, О.Ю. Задорожная, Е.В. Гайдайчук // XVIII Международная научно-практическая конференция «Современные техника и технологии», Томск. – 2012, – С. 387-388.
154. Порошковая металлургия и напыленные покрытия / Под ред. Митина Б.С. – М.: Металлургия. – 1987. – 792 с.
155. Сюр Т.А. Коррозионная стойкость порошковых материалов нефтепромыслового оборудования в солянокислых средах. Защита металлов / Т.А. Сюр, И.В. Безматерных., Л.И. Рабинович и др. // Защита металлов. – 1999. – т. 35, №3. – С. 296-302.
156. Новиков Н.Н. Влияние ионной обработки частиц Al_2O_3 и ZrO_2 на характер формирования покрытий из алюминированных порошков / Н.Н. Новиков, С.Р. Пустотина, П.А. Верховодов, Е.П. Тихоненко // Электрон. Обработ.матер., 1979. – №6. – С. 25-28.
157. Солнцев С.С. Защитные технологические покрытия и тугоплавкие эмали / С.С.Солнцев - М.: Машиностроение, 1984. – 256 с.
158. Петцольд А. Эмаль и эмалирование / А. Петцольд, Г. Пешман. – М.: Металлургия. – 1990. – 576 с.
159. Шингаркина О.В., Кузеев И.Р., Кравцов В.В. Повышение эффективности ремонта дефектов в стеклоэмалевых покрытиях заводского оборудования // III Конгресс нефтегазопромышленников России.: Науч. тр. / ГИНТЛ «Реактив». – Уфа, – 2001. – С. 323-324.

160. Фурса В.В. Исследование фізико-хімічних свойств нанопорошков / В.В. Фурса, Н.С. Васильев / Кубанский гос. Університет, Краснодар, – 2012, – 57 с.
161. Торгова компанія ООО Силика [Електронний ресурс]: РФ., 2010. – URL <http://www.silica.su/en/perechen-produkczii/834-aerosil.html>
162. Копылов В.И. Комбинированные способы получения порошковых смесей с нанокристаллическими составляющими для газотермических покрытий / В.И. Копылов, И.В. Смирнов, И.А. Селиверстов // Материаловедение тугоплавких соединений: достижения и проблемы: Междунар. Науч.–техн. конф., тезисы докл., Киев, – 2008. – С. 196.
163. Cheng K. Comparison of Laminar and Turbulent Thermal Plasma Jet Characteristics – A Modeling Study / K. Cheng, X. Chen, W. Pan // Plasma chemistry and plasma processing. – 2006. – №26. – P. 211-235.
164. Борисов Ю.С. Патент України № 1848, клас B23K10/00 від 16.06.2003. Плазмотрон для напилення покриттів / Ю.С. Борисов, С.Г. Войнарович, А.А. Фомакін, К.А. Ющенко. – № 1848, заявл. 19.07.2002; опубл. 16.06.2003, бюл. №6.
165. Смирнов І.В. Напилення плакованих порошкових матеріалів плазмотроном в режимі генерації ламінарного плазмового струменя / І.В. Смирнов, А.В. Чорний, Б.Ю. Бакай. // Механізація та електрифікація сільського господарства. – 2010. – Вип. 94. – С. 445-452.
166. Чорний А.В. Пат. №54496 Україна, МПК (2009) B23K 10/00. Пристрій для плазмового – дугового напилення покриттів / А.В. Чорний, В.І. Копилов, М.Л. Зіберов, І.В. Смирнов, І.А. Селіверстов: заявник і власник Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”. – № 54496; заявл. 20.05.2010; опубл. 10.11.2010, бюл. №21.
167. Смирнов І.В. Пат. України №104371, МПК (2016.01) C23C 4/00, B05B 7/16, H05H 1/26. Пристрій для плазмово-дугового напилення покриттів з магнітним керуванням / І.В. Смирнов, А.В. Чорний, В.К. Фурман, М.Л. Зіберов, М.А. Долгов // Заявл. 16.07.2015, Опубл. 25.01.2016, Бюл. №2.

168. Внуков В.С. Исследование износостойкости плазменно-напылённых покрытий / В.С. Внуков // XII Всероссийская школа-семинар с международным участием новые материалы. Создание, структура, свойства-2012, Томск, – 6-8 июня, 2012. – С. 108-111.
169. Кузьмин В.И., Ващенко С.П., Гуляев И.П., Картаев Е.В., Сергачёв Д.В. Плазменное напыление износостойких покрытий из порошков самофлюсующихся сплавов // Вестник ЮГУ, 2015. – №2(37). – С. 45-52.
170. Зотов С.В. Структурообразование и формирование свойств самофлюсующихся покрытий, обеспечивающих повышение износостойкости инструмента для производства керамических изделий / С.В. Зотов // Челябинск, 2003, – 116 с.
171. Уманський О.П. Исследование закономерностей влияния мелкодисперсных добавок TiB_2 на формирование структурно-фазового состава композиционных порошков и покрытий системы (Ni-Cr-Si-B) - TiB_2 / О.П. Уманський, О.С. Терентьев, М.С. Стороженко // Міжвузівський збірник "Наукові нотатки", Луцьк, – 2013. – №41, Частина 2. – С. 213-221.
172. Фурман В.К. Вплив домішок наночастинок оксиду алюмінію на зносостійкість плазмових покриттів / В.К. Фурман, А.В. Чорний, І.В. Смирнов // Матеріали VIII Міжнародної конференції молодих учених та спеціалістів «Зварювання та споріднені технології»: – Київ. – 2015. – 20-22 травня. – С. 304.
173. Фурман В.К. Вплив на зносостійкість плазмових покриттів додавання наночастинок оксиду алюмінію / В.К. Фурман, І.В. Смирнов, А.В. Чорний // Матеріали II всеукраїнської науково-технічної конференції студентів, аспірантів та наукових співробітників «Інженерія поверхні. Комплексний підхід», Київ. – 2015. – 28-29 травня. – С. 14.
174. Фурман В.К. Дослідження впливу домішок нанопорошку оксиду алюмінію на зносостійкість плазмових покриттів / В.К. Фурман, А.В. Чорний, І.В. Смирнов // Міжнародний науковий журнал «Проблеми трибології». Хмельницький. – 2016. – №1. – С. 100-104.

175. Фурман В.К. Дослідження зносостійкості плазмових покриттів системи Ni-Cr-B-Si модифікованих керамічними нанопорошками / В.К. Фурман, А.В. Чорний // Збірник наукових праць «Технічна творчість». – Хмельницький. – 2016. – №1. – С. 195-198.
176. Schmidbauer S., Hahn J., Richter F. Adhesion of metal coatings on ceramics deposited by different techniques // Surface and Coatings Technology. – 1993. – Vol. 59. – P. 325-329.
177. Pershin V., Lufitha M. et. all Effect of substrate temperature on Adhesion Strength of plasmasprayed nickel coatings // Journal of Thermal Spray Technology. – 2003. – Vol.12 (3). – P. 370-376.
178. Zhu S., Wlosinski W. Joining of aln ceramic to metals usings sputtered Al or Ti films // Journal of Materials Processing Technology. – 2001. – Vol.109. – P. 277-282.
179. Song Y. Corrosion properties of plasma-sprayed Al_2O_3 - TiO_2 coatings on Ti metal / Y. Song, I. Lee, S.N. Hong and other // J. MATER SCI, 2006. – №41. – p. 2059-2065.
180. Попов В.Н. Моделирование затвердевания металлической капли на холодной подложке / В.Н. Попов // Математическое моделирование. – 2001. – Т.13. – №9. – С. 119-127.
181. Dianran Y. Corrosion Behavior in Boiling Dilute hcl Solution of Different Ceramic Coatings Fabricated by Plasma Spraying / Y. Dianran, H. Jining, X. Li and other // J. Thermal Spray technol. – 2004, – № 13(4). – P. 503-507.
182. Астахов Е.А. Антифрикционные свойства и коррозионная стойкость детонационного покрытия из Al_2O_3 , применяемого в машиностроении / Е.А. Астахов // Автом. Сварка. – 2004. – № 1. – С. 20-22.
183. Смирнов І.В. Застосування композиційних порошків системи Al_2O_3 -Ti-Cu для підвищення корозійної стійкості плазмових покриттів / І.В. Смирнов, І.А. Селіверстов, А.В. Чорний, І.А. Калашникова // Збірник наук праць НУК, 2009. – № 1, – С. 74-81.

184. Сорокин В.И. Экспрессная оценка хромового покрытия по его поляризационному сопротивлению / В.И. Сорокин, Е.А. Шлокова, Ю.С. Герасименко // Защита металлов. – 1992. – т.28, №3. – С. 520-522.
185. Смирнов И.В. Структура и коррозионная стойкость плазменных покрытий при напылении керамических порошков / И.В. Смирнов, А.В. Черный, Н.А. Белоусова // Вісник НТУУ КП. Машинобудування. – 2010. – №60. – с. 267-271.
186. Чорний А.В. Відновлення емалевих покриттів плазмовим напиленням плакованих порошків / А.В. Чорний, І.В. Смирнов, М.Л. Зіберов // Вісник НТУУ “КП”. Машинобудування. – 2011. – т.2. – №61.– С. 44-47.
187. Смирнов І.В. Напилення покриття на основі наноплакованих порошків для корозійного захисту магнієвих сплавів / І.В. Смирнов, В.Г. Ткаченко, І.М. Максимчук, А.В. Чорний // Металознавство та обробка металів. Нові технологічні процеси і матеріали. – 2012, – № 3. – С. 30-34.
188. Фомічов С.К. Мікроструктура та трибокорозійні властивості залізо-алюмінієвих плазмових покриттів / С.К. Фомічов, І.В. Смирнов, А.В. Чорний // Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів: В 2-х т. Спецвипуск журналу “Фізико-хімічна механіка матеріалів”. – №10. – Львів: Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Картонка НАН України, 2014, – Т.1. – С. 75-79.
189. Фурман В.К. Дослідження впливу домішок нанопорошку оксиду титану на властивості керамічних плазмових покриттів / В.К. Фурман, І.В. Смирнов, А.В. Чорний // Збірка матеріалів доповідей міжнародної наукової конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 6». – Київ. – 2016. – 1-2 грудня. – С. 164-165.
190. Смирнов І.В. Вплив домішок нанодисперсних сполук оксидів на зносо- та корозійну стійкість плазмово-напилених покриттів / І.В. Смирнов, А.В. Чорний, В.К. Фурман, Н.А. Долгов // Науково-технічний журнал «Проблеми тертя та зношування», Київ. – 2017. – №1(74) – С. 14-22.

191. Фурман В.К. Вплив домішок нанодисперсного TiO_2 на властивості плазових керамічних покриттів з оксиду алюмінія / В.К. Фурман, В.В. Макаревич, А.В. Чорний, І.В. Смирнов // Матеріали VII міжнародної науково-практичної конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем», том 2, Чернігів. – 2017. – 24-27 квітня. – С. 257-259.
192. Фурман В.К. Модифікування плазово-напилених покриттів нанопорошком оксиду титану / В.К. Фурман, А.В. Чорний, В.В. Макаревич // Інженерія поверхні. Комплексний підхід: Матеріали четвертої всеукраїнської науково-технічної конференції студентів, аспірантів та наукових співробітників. – К.: КПІ ім. Ігоря Сікорського, ТОВ Фастпринт, – 25 травня, 2017. – С. 13-14.
193. Достижения науки о коррозии и технология защиты от нее. Коррозионное растрескивание металлов / Под. Ред. М. Фонтана: Пер. с англ. – М.: Металлургия, – 1985. – 448 с.
194. Gnedenkov S.V. Electrochemical impedance simulation of a metal oxide heterostructure/ electrolyte interface: A review / S.V. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov and V.I. Sergienko // Russian Journal of Electrochemistry. – 2006. – Vol. 42, №3. – P. 197-211.
195. Фокин Н.М. Методы коррозионных испытаний металлов / Н.М. Фокин, К.А. Жигалова. – М.: Металлургия, 1986. – 80 с.
196. Макарова Н.В., Трофимец В.Я. М15 Статистика в Excel: Учеб. Пособие. – М.: Финансы и статистика, 2002. – 368 с.
197. Кудинов В.В., Пекшев П.Ю., Белащенко В.Е. и др. Нанесение покрытий плазмой. – М.: Наука, 1990. – 407 с.
198. Володарский Е.Т. Планирование и организация измерительного эксперимента / Е.Т. Володарский, Б.Н. Малиновский, Ю.М. Туз. – К.: Вища школа, 1987. – 280 с.
199. Налимов В.В., Чернова Н.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. – М.: Наука, 1965. – 398 с.

200. Петров С.В. Плазменное газозвдушеное напыление / С.В. Петров, И.Н. Карп. – Киев: Наукова Думка. – 1993. – 493 с.
201. Абрамович Г.Н. Прикладная газовая динамика / Г.Н. Абрамович. – М.:Наука, – 1976. – 888 с.
202. Pan W.X. Generation of long, laminar plasma jets at atmospheric pressure and effects of flow turbulence / W.X. Pan, W.H. Zhang, W.H. Zhang, C.K. Wu // Plasma Chem. Plasma Process. – 2001. – № 21. – P. 23-35.
203. Pan W.X. Characteristics of argon laminar DC plasma jet at atmospheric pressure / W.X. Pan, W.H. Zhang, W. Ma, C.K. Wu // Plasma Chem. Plasma Process. – 2002. – № 22. – P. 271-283.
204. Смирнов И.В. Формирование плазменных покрытий при использовании плакированных и ультрадисперсных керамических порошков / И.В. Смирнов // Вісник НТУУ, Машинобудування. – 2011. – №61. – С. 117-122.
205. Смирнова Е.В. Методи обробки самофлюсівних покриттів / Е.В. Смирнова // Научно-техническое ведомство СПбГПУ. Наука и образование. – 2011. – №4. – С. 258-262.
206. Астахов Е.А. Антифрикционные свойства и коррозионная стойкость детонационного покрытия из Al_2O_3 , применяемого в машиностроении / Е.А. Астахов // Автом. Сварка. – 2004. – № 1. – С. 20-22.
207. Смирнов І.В. Застосування композиційних порошків системи Al_2O_3 –Ti–Cu для підвищення корозійної стійкості плазмових покриттів / І.В. Смирнов, І.А. Селіверстов, А.В. Чорний, І.А. Калашникова // Збірник наук праць НУК, 2009. – № 1, – С. 74-81.
208. Chen Z.B. Failure behavior of coated nickel-based superalloy under thermomechanical fatigue / Z.B. Chen, Z.W. Huang, Z.G. Wang, S.J. Zhu // J Mater Sci. – 2009. – №44. – P. 6251-6257.

ДОДАТОК А
ПАТЕНТИ ОДЕРЖАНІ ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ



(11) 99762

(19) UA

(51) МПК

C23C 4/10 (2006.01)

B22F 1/02 (2006.01)

(21) Номер заявки: u 2014 13485

(22) Дата подання заявки: 15.12.2014

(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.06.2015

(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: 25.06.2015, Бюл. № 12

(72) Винахідники:

Смирнов Ігор
Володимирович, UA,
Кузнецов Валерій
Дмитрович, UA,
Чорний Андрій
Вячеславович, UA,
Фурман В'ячеслав
Костянтинович, UA,
Руденький Сергій
Олексійович, UA

(73) Власник:

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
"КИЇВСЬКИЙ
ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ",
пр. Перемоги, 37, м. Київ-56,
03056, UA

(54) Назва корисної моделі:

КОМПОЗИЦІЙНИЙ МЕТАЛОКЕРАМІЧНИЙ ПОРОШОК ДЛЯ ГАЗОТЕРМІЧНИХ ПОКРИТТІВ

(57) Формула корисної моделі:

1. Композиційний металокерамічний порошок для газотермічних покриттів на основі самофлюсівного сплаву системи Ni-Cr-B-Si марки ПС-12НВК-01, що містить дисперсний карбід вольфраму фракцією 40-63 мкм, який відрізняється тим, що він складається з частинок металевої матриці, в котрій рівномірно розподілені керамічні зерна карбіду вольфраму, і як добавку вводять нанодисперсний (30-50 нм) тугоплавкий оксид алюмінію, титану або цирконію у кількості: 0,5-1,5 мас. %, а самофлюсівний порошок ПС-12НВК-01 з карбідом вольфраму - решта.
2. Композиційний металокерамічний порошок за п. 1, який відрізняється тим, що частинки композиційного порошку плакують металевою оболонкою вакуумно-дуговим методом.



(11) 104371

(19) UA

(51) МПК (2016.01)
 C23C 4/00
 B05B 7/16 (2006.01)
 H05H 1/26 (2006.01)

(21) Номер заявки: **u 2015 07118**

(22) Дата подання заявки: **16.07.2015**

(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **25.01.2016**

(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: **25.01.2016, Бюл. № 2**

(72) Винахідники:

**Смирнов Ігор
 Володимирович, UA,
 Чорний Андрій
 Вячеславович, UA,
 Фурман В'ячеслав
 Костянтинович, UA,
 Зіберов Максим Леонідович,
 UA,
 Долгов Микола
 Анатолійович, UA**

(73) Власник:

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ
 УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
 "КИЇВСЬКИЙ
 ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ",
 пр. Перемоги, 37, м. Київ-56,
 03056, UA**

(54) Назва корисної моделі:

ПРИСТРІЙ ДЛЯ ПЛАЗМОВО-ДУГОВОГО НАПИЛЕННЯ ПОКРИТТІВ З МАГНІТНИМ КЕРУВАННЯМ

(57) Формула корисної моделі:

Пристрій для плазово-дугового напилення покриттів з магнітним керуванням, що містить катодний вузол, виносний анодний вузол, систему охолодження та вузол подачі порошку, який відрізняється тим, що додатково містить керуючу магнітну систему у вигляді лінзи, що зафіксована відносно соплової частини плазмотрона.

ДОДАТОК Б

Акт апробації

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Директор ТОВ «Київський
завод суднобудування та судноремонту»

Вондаренко В.Г.

2018 р.



Акт апробації результатів дисертаційної роботи

В рамках договору №40 від 20.06.2017 р. про партнерство та співробітництво між ТОВ «Київський завод суднобудування та судноремонту» та зварювальним факультетом Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» був проведений аналіз умов роботи та зношування лопатей змішувача фірми Lodige та робочих поверхонь коліс дробарок для гірничо-збагачувальних комбінатів України.

Для ефективного відновлення та підвищення терміну служби даних деталей, вважаємо за доцільне впровадження результатів, що до матеріалів і технологій нанесення зносостійких покриттів отриманих в дисертаційній роботі Фурмана В'ячеслава Костянтиновича за темою «Підвищення експлуатаційних властивостей плазмово-напилених покриттів із застосуванням нанодисперсних порошків»,

Начальник технічного відділу-
заступник директора технічного
ТОВ «Київський завод
суднобудування та судноремонту»

Педич Г.П.

Виконавці:

д.т.н., професор «КПІ ім. Ігоря Сікорського»

Смирнов І. В.

к.т.н., доцент, «КПІ ім. Ігоря Сікорського»

Чорний А.В.

аспірант «КПІ ім. Ігоря Сікорського»

Фурман В.К.